

Kênia Warmling Milanez

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE GALVANOPLASTIA NA
PRODUÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS**

Florianópolis/SC
Fevereiro de 2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE GALVANOPLASTIA NA
PRODUÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS**

Kênia Warmling Milanez

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Florianópolis/SC
Fevereiro de 2003

**AOS MEUS PAIS,
PELO CARINHO E APOIO EM TODOS OS
MOMENTOS.
À MINHA IRMÃ,
POR SUA DEDICAÇÃO E AMIZADE.
À DEUS,
SEMPRE PRESENTE.**

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, seus professores e funcionários pela colaboração e fornecimento das condições técnicas para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen pela orientação, incentivo e apoio a este trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Humberto Gracher Riella por sua dedicação e experiência.

Aos amigos e companheiros do LABMAC: Kléber, Fernanda, Jaisson, Alex, Sivaldo, Eduardo e Josélia.

Ao amigo Anderson por sua pronta assistência, amizade e companheirismo.

Aos amigos da UNESC, Marcio Fiori e Adriano Bernardini pela amizade e colaboração.

À Fernanda C. Voguel por sua indispensável ajuda nos procedimentos experimentais.

Aos amigos do LABMAT que sempre estiveram dispostos a ajudar e contribuir para a realização deste trabalho.

À Viviana Possamai Della por sua sincera amizade e companheirismo durante este período.

À Cláudia Terezinha Kniess que demonstrou ser grande e verdadeira amiga.

Ao Fábio Pinheiro pela imprescindível colaboração na realização de análises.

Ao Edvilson, secretário de Pós-Graduação, por seu profissionalismo e atenção.

Aos colegas do CPGENQ, pela amizade.

À Jhan Cromagem pelo fornecimento do resíduo de galvanoplastia.

À Colorminas Colorifício e Mineração, pelo fornecimento de matéria-prima e utilização de seu laboratório.

Ao Eng. Michel por sua preciosa experiência, que contribuiu muito para realização deste trabalho.

Aos funcionários da Colorminas por sua disposição e apoio na realização de experimentos.

Ao Professor João Cardoso Lima, por sua ajuda na interpretação dos difratogramas.

Aos meus pais, que nunca mediram esforços para me ajudar, sempre acreditando e me incentivando. Também por todo carinho, amor e educação que me proporcionaram.

Agradeço a minha irmã, e melhor amiga, por todos estes anos de dedicação, amizade e carinho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE FIGURAS	X
SIMBOLOGIA	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Reciclagem e Resíduos	4
3.1.1. Classificação de Resíduos Sólidos	7
3.1.2. Processo de Geração do Resíduo	9
3.1.3. Segregação e Equalização dos Resíduos de Galvanoplastia	11
3.1.4. Técnicas de Tratamento dos Resíduos Sólidos	13
3.1.4.1. Métodos de Solidificação/ Estabilização	13
3.1.4.2. Incineração	14
3.2 Pigmentos Inorgânicos	16
3.2.1. Definição	16
3.2.2. Classificação	17
3.2.3. Composição Química	19
3.2.4. Propriedades	21
3.2.4.1. Propriedades Morfológicas	21
3.2.4.2. Propriedades Físicas	23
3.2.4.3. Propriedades Óticas	23
3.2.4.4. Propriedades Químicas	24
3.2.5. Produção de Pigmentos Inorgânicos	24
3.2.5.1. Seleção da Matéria-Prima	24
3.2.5.2. Mistura e Homogeneização	26
3.2.5.3. Processo de Calcinação	27
3.2.5.4. Trituração e Moagem	28
3.2.5.5. Pulverização	28
3.2.6. Método Cerâmico	29
3.2.7. Processo Sol-Gel	30

3.2.8. Método de Co-Precipitação	31
3.2.9. Método Pechini	32
3.2.10. Seleção e Estabilidade	32
3.3. Cor	33
3.3.1. Aspectos que influenciam na visualização das cores	35
3.3.2. Atributos da Cor	35
3.3.3. Origem da Cor nos Sólidos Inorgânicos	36
3.3.4. Sistemas de Medição de Cor	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Caracterização do Resíduo	42
4.1.1. Análise Semiquantitativa	42
4.1.2. Análise Quantitativa	42
4.1.3. Ensaio de Lixívia e Solubilização	43
4.1.3.1. <i>Teste de Lixívia</i>	43
4.1.3.2. <i>Ensaio de Solubilização</i>	44
4.1.4. Umidade a 105°C	45
4.1.5. pH	45
4.1.6. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica	45
4.1.7. Difração de Raios-X	45
4.2. Preparação do Resíduo para Incorporação	46
4.2.1. Moagem	46
4.2.2. Calcinação a 520°C	46
4.3. Obtenção do Pigmento Cerâmico	47
4.3.1. Matérias-Primas de Partida	47
4.3.2. Estudo da Formulação	48
4.3.3. Calcinação do Pigmento	48
4.3.4. Caracterização dos Pigmentos	50
4.3.4.1. <i>Distribuição do Tamanho de Partícula</i>	50
4.3.4.2. <i>Difração de Raios-X</i>	50
4.3.4.3. <i>Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica</i>	50
4.3.4.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	51
4.3.4.5. <i>Testes Colorimétricos</i>	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1. Caracterização do Resíduo	52
5.2. Caracterização do Pigmento	57

5.2.1. Distribuição do Tamanho de Partícula-----	57
5.2.2. Análise de Difração de Raios-X -----	58
5.2.3. Análise da Estabilidade Térmica dos Pigmentos -----	63
5.2.4. Análise Morfológica das Partículas-----	65
5.2.5. Testes Colorimétricos-----	67
6. CONCLUSÕES -----	69
7. SUGESTÕES -----	70
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:	Classificação dos pigmentos inorgânicos baseada na cor e propriedades químicas.....	18
Tabela 3.2:	Definição das partículas e termos associados.....	22
Tabela 4.1:	Composição do resíduo em estudo.....	42
Tabela 4.2:	Resultado da análise quantitativa dos elementos majoritários em base seca.....	43
Tabela 4.3:	Resultado do teste de lixiviação conforme NBR10005.....	44
Tabela 4.4:	Resultado de teste de solubilização conforme NBR10006.....	44
Tabela 4.5:	Resultado da análise quantitativa do resíduo tratado a 520°C...	47
Tabela 4.6:	Testes preliminares das composições dos pigmentos.....	48
Tabela 4.7:	Dados e formulação dos precursores do pigmento.....	48
Tabela 4.8:	Identificação das amostras dos pigmentos obtidos.....	49
Tabela 5.1:	Resultados da Área Superficial Específica (ASE) e do Tamanho Médio das partículas (TMP).....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1:	Fluxograma simplificado do processo de galvanização.....	9
Figura 3.2:	Principais grupos da classificação da Associação de Fabricantes de Cores Secas nos Estados Unidos.....	19
Figura 3.3:	Representação do modelo de uma célula unitária – estrutura espinélio.....	21
Figura 3.4:	Arranjos e forma das partículas dos pigmentos.....	22
Figura 3.5:	Fluxograma do processo de produção de pigmentos inorgânicos...	25
Figura 3.6:	Espectros correspondentes às cores vermelho, verde e azul.....	34
Figura 3.7:	Diagrama cromático Yxy.....	37
Figura 3.8:	Diagrama de sólido de cor em $L^*a^*b^*$	38
Figura 4.1:	Fluxograma geral do procedimento experimental.....	41
Figura 4.2:	Representação do ciclo de calcinação dos pigmentos.....	49
Figura 5.1:	Resultado da Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do resíduo seco.....	53
Figura 5.2:	Resultado da Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do resíduo calcinado a 520°C.....	54
Figura 5.3:	Difratograma do resíduo seco a 105°C.....	55
Figura 5.4:	Difratograma do óxido de cromo (JCPDS – 060504).....	55
Figura 5.5:	Difratograma do óxido de ferro (JCPDS – 240072).....	56
Figura 5.6:	Difratograma do óxido de zinco (JCPDS – 361451).....	56
Figura 5.7:	Distribuição dos Tamanhos de Partículas dos pigmentos: PC, 2-0, 4-0, 6-0, 6-5, 6-10 e 6-20.....	58
Figura 5.8:	Difratograma do pigmento comercial à base de Fe, Cr e Zn.....	59
Figura 5.9:	Difratograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 2 horas sem resíduo (2-0).....	60
Figura 5.10:	Difratograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 4 horas sem resíduo (4-0).....	60
Figura 5.11:	Difratograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 6 horas sem resíduo (6-0).....	61
Figura 5.12:	Difratograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 6 horas com 5% de resíduo (6-5).....	62

Figura 5.13: Difratoograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 6 horas com 10% de resíduo (6-10).....	62
Figura 5.14: Difratoograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 6 horas com 20% de resíduo (6-20).....	63
Figura 5.15: Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 6 horas sem resíduo (6-0).....	64
Figura 5.16: Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 6 horas com 20% de resíduo (6-20).....	64
Figura 5.17: Micrografias do pigmento comercial a base de Fe, Zn e Cr.....	65
Figura 5.18: Micrografias do pigmento 6-0.....	66
Figura 5.19: Micrografias: (a) Pigmento 6-5 (b) Pigmento 6-20.....	66
Figura 5.20: Valores das coordenadas (L^* , a^* , b^*) dos pigmentos: 2-0, 4-0, 6-0 e do pigmento comercial.....	67
Figura 5.21: Valores das coordenadas (L^* , a^* , b^*) dos pigmentos calcinados no ciclo com patamar de 6 horas e do pigmento comercial.....	68

SIMBOLOGIA

a*	Coordenada colorimétrica – eixo que representa a variação entre o verde e o vermelho
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASE	Área superficial específica
ATD	Análise Térmica Diferencial
b*	Coordenada colorimétrica – eixo que representa a variação entre o azul e o amarelo
CIE	Comissão Internacional da Iluminação
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CR	Concentração de Resíduo
DRX	Difração de Raios-X
DTP	Distribuição do Tamanho de Partícula
EAA	Espectroscopia de Absorção Atômica
EED	Espectroscopia de Energia Dispersiva
ETE's	Estações de Tratamento de Efluentes
FRX	Fluorescência de Raios-X
ISO	International Standard Organization
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
L*	Coordenada colorimétrica: eixo central da luminosidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira

PC	Pigmento Comercial
TPC	Tempo do Patamar de Calcinação
TMP	Tamanho Médio das Partículas
TG	Análise Termogravimétrica
2-0	Pigmento obtido no ciclo de 4 horas com patamar de 2 horas sem resíduo
2-5	Pigmento obtido no ciclo de 4 horas com patamar de 2 horas com 5% de resíduo
2-10	Pigmento obtido no ciclo de 4 horas com patamar de 2 horas com 10% de resíduo
2-20	Pigmento obtido no ciclo de 4 horas com patamar de 2 horas com 20% de resíduo
4-0	Pigmento obtido no ciclo de 6 horas com patamar de 4 horas sem resíduo
4-5	Pigmento obtido no ciclo de 6 horas com patamar de 4 horas com 5% de resíduo
4-10	Pigmento obtido no ciclo de 6 horas com patamar de 4 horas com 10% de resíduo
4-20	Pigmento obtido no ciclo de 6 horas com patamar de 4 horas com 20% de resíduo
6-0	Pigmento obtido no ciclo de 8 horas com patamar de 6 horas sem resíduo
6-5	Pigmento obtido no ciclo de 8 horas com patamar de 6 horas com 5% de resíduo
6-10	Pigmento obtido no ciclo de 8 horas com patamar de 6 horas com 10% de resíduo
6-20	Pigmento obtido no ciclo de 8 horas com patamar de 6 horas com 20% de resíduo

RESUMO

O lodo proveniente do tratamento de efluentes do processo de galvanoplastia tem recebido particular atenção devido à natureza de sua constituição baseada em metais alcalinos e de transição. O descarte ou estocagem inadequada deste resíduo poderá causar danos ao meio ambiente e a saúde. Este trabalho propõe uma alternativa para a inertização dos resíduos galvânicos incorporando-os na formulação de pigmentos inorgânicos. Geralmente estes pigmentos inorgânicos são formados por óxidos metálicos que após tratamento térmico formam fases cristalinas estáveis. O lodo foi classificado como classe II –não-inerte, através da realização de testes de lixívia e solubilização conforme NBR10004. Para a incorporação do lodo na formulação dos pigmentos inorgânicos, este foi caracterizado por técnicas de análise química elementar como fluorescência de raios-X e espectroscopia de absorção atômica, e por meio de técnicas como termogravimétricas e difração de raios-X. Após a caracterização do resíduo, este foi incorporado a uma mistura de óxidos metálicos para obtenção do pigmento inorgânico. A formação do pigmento foi acompanhada através de difração de raios-X, onde foi observada a formação de fases espinélicas contendo os metais Fe, Cr e Zn. O pigmento foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de varredura, distribuição do tamanho de partículas a laser, análise térmica diferencial e termogravimétrica. Os pigmentos obtidos foram aplicados em substratos cerâmicos para realização de testes colorimétricos e avaliação do comportamento térmico durante a queima. Os pigmentos calcinados por um ciclo de 8 horas formaram fases espinélicas cristalinas, provocando a inertização dos metais. Foi possível incorporar até 20% do resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos a base de Fe, Cr e Zn, sem que as características e qualidades fundamentais dos mesmos fossem alteradas.

ABSTRACT

The solid waste in the effluent treatment from the galvanization process, its sludge, has received special attention due to the nature of its constituents. This waste presents in its composition, a high concentration of alkaline and transition metals. Inadequate discharge or storage of this waste could cause damage to the environment and to health. This work purposes an alternative for the inertization of galvanic wastes incorporating them into inorganic pigments formulation. In general, such inorganic pigments are formed by metallic oxides, which after thermal treatment form crystalline crystals. The sludge was classified as class II – non-inert, through leaching and solubilization tests according to the NBR10004. To incorporate the sludge into inorganic pigments formulation, it was characterized by elemental chemical analyses techniques such as X-ray fluorescence and atomic absorption spectroscopy, it was also characterized by thermogravimetry and X-ray diffraction. After waste characterization, metallic oxides were added for correcting the composition and obtaining the inorganic pigment. Pigment formation was followed through X-ray diffraction, where the formation of spinel phases containing the metals Fe, Cr and Zn were observed. The pigment was characterized through scanning electron microscopy, distribution of the particle size using laser, differential thermal analysis and thermogravimetry. The obtained pigments were applied in ceramic substrates for the colorimetric tests and evaluation of the thermal behavior during burn. The 8 hours cycle calcinated pigments formed crystalline spinel phases, where we can say that the present metals in the sludge became inert. It was possible to incorporate up to 20% of the galvanic waste in the production of Fe, Cr and Zn based inorganic pigments.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e o progresso produtivo trazem agressões ao meio ambiente e transformam a natureza, afetando a saúde das pessoas e do meio que elas habitam. Nas últimas décadas as considerações ambientais começaram a ter um papel prioritário na maioria dos países tendo-se assistido, nesse sentido, a um esforço no reaproveitamento de resíduos.

Atualmente, a consciência empresarial de reciclagem faz com que pequenas e grandes empresas, procurem soluções alternativas através de pesquisas aplicadas objetivando reciclar e agregar valor comercial ao produto final com pleno atendimento a legislação ambiental.

Segundo Kniess (2000), qualificar resíduos como subprodutos industriais exige primeiramente uma reflexão sobre o conjunto de fatores políticos, sociais e econômicos que possam justificar o empenho científico.

A indústria de tratamento superficial de peças gera resíduos, geralmente classificados como resíduos perigosos ou não-inertes, que devem ter um tratamento especial, pois sua armazenagem inadequada pode apresentar sérios riscos a saúde humana e ao meio ambiente.

Em geral o resíduo galvânico apresenta em sua composição a soma dos resíduos gerados nos processos de limpeza, lavagem e recobrimento de peças metálicas. Após tratamento de sedimentação, e algumas vezes neutralização, o lodo resultante é constituído por uma série de metais, graxas e ácidos.

Com o objetivo de avaliar-se o aproveitamento do resíduo galvânico, iniciou-se o estudo de reciclagem desse resíduo industrial como pigmentos para a indústria cerâmica de revestimentos.

Assim a reciclagem destes resíduos é uma oportunidade de transformação de uma fonte considerável de despesas em uma fonte de faturamento ou, pelo

menos, de redução das despesas de deposição. A incorporação de resíduos nos processos produtivos reduz custos e abre novas oportunidades de negócios, além de reduzir o volume de extração de matérias primas, preservando os recursos naturais limitados.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal utilizar o resíduo resultante do processo de tratamento de efluentes de galvanoplastia, através da incorporação deste na formulação de pigmentos inorgânicos. Desta forma é possível a inertização dos metais, com o intuito de diminuir o impacto ambiental quanto à disposição final destes materiais.

2.2. Objetivos Específicos:

- Estudar as melhores técnicas para caracterização do resíduo;
- Verificar os parâmetros que influenciam no processo de produção dos pigmentos a base de ferro, cromo e zinco;
- Estudar a influência do resíduo na formação de fases cristalinas;
- Avaliar o pigmento obtido quanto a sua utilização em esmaltes cerâmicos, bem como seu comportamento térmico.
- Através de fases cristalinas espinélicas promover a inertização dos metais pesados contidos no resíduo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda primeiramente aspectos gerais relacionados com a geração de resíduos pela indústria metalúrgica de tratamento superficial de peças e conceitos ambientais relacionados diretamente com este resíduo. Aborda também vários tópicos a respeito de pigmentos inorgânicos, como suas propriedades e processamento.

3.1. Reciclagem e Resíduos

Um dos grandes problemas que a sociedade contemporânea tem enfrentado é garantir uma correta destinação aos resíduos gerados nos diversos segmentos das atividades humanas. O desenvolvimento de uma consciência ecológica e uma preocupação crescente com o meio ambiente vem se traduzindo numa ampliação do próprio conceito de resíduos sólidos (Estrela, 1996).

Para garantir às gerações futuras um desenvolvimento sustentável é imprescindível utilizar racional e adequadamente a água, o solo, as plantas e os animais. Essa utilização deve estar relacionada com a necessidade de manter e renovar as fontes de recursos naturais, bem como limitar o lançamento de resíduos, de forma a não ultrapassar a capacidade de autodepuração do ambiente, causando poluição.

Segundo a resolução Nº 001/86 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), a poluição é a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população;
- Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- Afetem desfavoravelmente a biota;
- Afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- Lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Os impactos ambientais de processos industriais resultam de subprodutos (matéria ou energia) gerados e não comercializados, sendo por isso lançados fora ao menor custo possível. Alguns destes subprodutos podem causar poluição. Portanto a análise dos impactos ambientais de qualquer processo industrial engloba a análise dos fluxos de matéria e energia que afluem para o processo e que dele resultam (Coelho, 1996).

É importante distinguir os resíduos sólidos industriais, que por suas características exigem um tipo especial de acondicionamento, coleta, transporte, tratamento e disposição final, dos resíduos sólidos urbanos resultantes da varrição de coleta domiciliar, de atividades comerciais e de serviços (Estrela, 1996).

Os resíduos sólidos industriais e alguns especiais são coletados facultativamente pela municipalidade, constituindo obrigação do produtor proceder seu adequado acondicionamento, transporte, em alguns casos, sua disposição final, atendendo normas municipais, quando existentes, e às exigências estaduais ou federais (Sisino, 2000).

Pode-se dizer que os resíduos sólidos são gerados de duas formas na indústria: como subprodutos dos processos industriais ou como lodos das Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's). Por isso, é importante o conhecimento das operações geradoras de resíduos, bem como dos fatores que afetam a geração nos processos de fabricação (Texeira, 2002).

O primeiro esforço, no sentido de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição de resíduos sólidos no meio ambiente, deve sempre ser dirigido no sentido de analisar suas potencialidades como matéria-prima para utilização em outros processos industriais. A valorização de resíduos tem um significado essencial em termos econômicos e ambientais.

Segundo John (2000), a viabilidade do processo de reciclagem de determinado material, para além dos aspectos técnicos inerentes, depende de fatores como:

- Sua disponibilidade contínua;
- A quantidade produzida, contínua ou intermitente;
- As condições de mercado;

- Os custos e a disponibilidade de transporte;
- O consumo energético requerido para sua utilização;
- Os prejuízos ambientais que provêm de sua reciclagem.

Nos últimos anos têm-se verificado um crescente interesse em apoiar e incentivar estudos que visam a valorização deste tipo de resíduo.

Para Bondioli et al (2000) é necessário conhecer não só o tipo de resíduo como também sua composição química, pois se este apresenta algum constituinte químico majoritário de algum produto sua utilização para produção deste representa o melhor método para reduzir o impacto ambiental deste resíduo.

Ferreira et al (2001) propuseram a inertização de rejeitos sólidos galvânicos em vidros silicatos utilizando até 23% de resíduo rico em cromo, classificado como Classe II – não-inerte segundo a NBR 10004. O cromo, embora possua uma baixa solubilidade nos vidros, é utilizado como corante, seja na forma de Cr^{3+} ou Cr^{6+} . Uma vez combinado com o ferro, o cromo pode ocasionar a formação de óxidos mistos cristalinos, os quais dão coloração ao vidro.

Espinhosa et al (2000) investigaram, em escala laboratorial, a utilização de resíduo galvânico como matéria-prima para fabricação de cimento Portland. Seus estudos concluíram que a adição de 2% de resíduo seco não afetou as temperaturas de formação de fases e o processo de clínquerização. Segundo Marques (2000), os elementos metálicos introduzidos no forno de produção de clínquer são fixados em quase sua totalidade e incorporados ao cimento.

Rak et al (1991) estudaram a possibilidade de utilizar resíduos industriais provenientes da produção de dicromato de sódio, como pigmentos de vidrados cerâmicos usados no revestimento de pavimento tipo grês. Estes resíduos apresentam um elevado conteúdo de cromo hexavalente. O resíduo com adição de quantidades variáveis de pó de carvão foi previamente calcinado a 850°C em atmosfera redutora. Deste modo, obtiveram uma mistura de cromo-dolomite insolúvel em água, na qual o cromo estava presente na forma trivalente. A utilização

desta mistura como agente corante do vidro permitiu obter vidros da cor bege, sem que as restantes propriedades fossem significativamente afetadas.

Abreu et al (2002) concluíram em seus estudos a viabilidade de se obter pigmentos cerâmicos através da reciclagem de diferentes resíduos industriais encontrados na Indústria Automobilística, Metalúrgica e Siderúrgica, entre outras.

3.1.1. Classificação de Resíduos Sólidos

A Associação Brasileira de Normas técnicas (ABNT), através da NBR 10004/87, adota as seguintes definições:

Resíduos sólidos: Define-se como resíduos sólidos quaisquer resíduos nos estados sólido e semi-sólido, resultantes de atividades de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Nesta definição, para fins de gerenciamento de resíduos sólidos, estão incluídos os lodos provenientes de sistemas de tratamento de efluentes líquidos, de fossas assépticas, de estação de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados resíduos líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isto solução técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível no momento.

A Norma Brasileira NBR 10004/87, classifica os resíduos em:

- resíduos de classe I - perigosos;
- resíduos de classe II - não-inertes;
- resíduos de classe III - inertes.

Consideram-se como resíduos sólidos perigosos, os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa,

um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, e/ou apresentarem efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

São considerados como resíduos sólidos tóxicos, determinados resíduos do processamento industrial que apresentam, em teste de lixiviação, determinados elementos ou compostos acima de níveis fixados em normas ou regulamentos. Esses elementos ou compostos tóxicos, que conferem periculosidade ao resíduo são: cromo total, cádmio, mercúrio, chumbo, arsênio, bário, selênio, cianeto, prata, compostos organo-clorados, compostos organo-fosforados e produtos contendo bifenil-policlorado. A presença de alguns desses elementos ou compostos acima de certa concentração, no resíduo sólido, leva a considerá-lo como perigoso, ou seja, resíduo de classe I.

Os resíduos que contêm metais pesados são perigosos para o meio ambiente e a saúde humana, pois quando depositados de forma errônea, podem infiltrar-se no solo e atingir lençóis freáticos, entrando assim no ecossistema aquático, nos rios e nos mares, sendo incorporados na cadeia alimentar, aumentando sua concentração nos seres vivos através do efeito da bioacumulação (Fergusson, 1990).

Os resíduos de classe II – não-inertes são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos de classe I - perigosos ou de resíduos classe III – inertes e apresentam no teste de solubilidade, segundo NBR 10005, algum constituinte acima do recomendado. Os resíduos não inertes podem ainda apresentarem propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Resíduos inertes são quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões da potabilidade de água, excetuando-se os padrões de espectro, cor, turbidez e sabor.

Os resíduos sólidos, de qualquer natureza, quando dispostos de forma inadequada podem causar a poluição tanto da água como do ar, e principalmente do solo e subsolo.

Os resíduos sólidos também podem causar a poluição do ar quando esses são fragmentados em pequenas partículas e transformados em pó. Podemos citar como exemplo um grande número de elementos sólidos sendo carregados ao ar poluindo-o, como o pó da carga e descarga de cinza, finos de carvão, etc.

A ausência de uma padronização nos métodos de determinação das características físico-químicas e microbiológicas dificulta a comparação de resultados, sendo um dos problemas da discussão atual entre especialistas na área de resíduos (Ferreira, 2001).

3.1.2. Processo de Geração do Resíduo

Pode-se definir galvanoplastia como a tecnologia responsável pela transferência de íons metálicos de uma dada superfície sólida ou meio líquido denominado eletrólito, para uma outra superfície, seja ela metálica ou não (Amaral, 2001).

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma simplificado das etapas de tratamento de uma peça que sofrerá eletrodeposição.

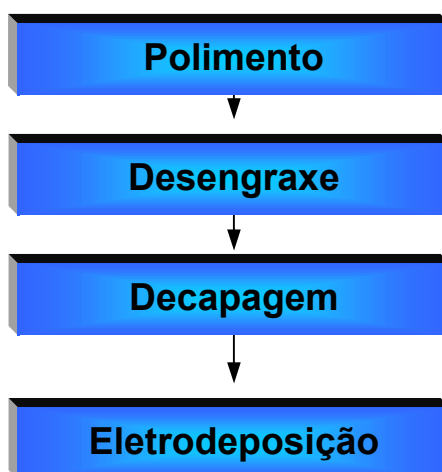


Figura 3.1 – Fluxograma simplificado do processo de galvanização.

No processo de galvanoplastia primeiramente a peça passa por um polimento feito por politrizes ou através de jatos abrasivos. O polimento é feito para deixar a superfície da peça extremamente lisa, sob o ponto de vista macroscópico. A superfície não tendo fissuras, poros ou frisos, evitará que nesses locais fiquem retidos íons que facilitam posterior oxidação, ou então graxas que impedirão um contato elétrico perfeito.

A peça então passa por um processo de desengraxe que tem por finalidade remover óleo das peças. A maior parte do óleo sobre a peça provém dos processos de lixamento, corte e polimento. Nessas operações o óleo é usado para que a peça não aqueça demais.

Antes da deposição, a peça também passa por um processo de decapagem, que consiste em remover óxidos, tintas, incrustações da superfície metálica. Isso é feito mergulhando-se a peça em solução de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico. A peça decapada é em seguida mergulhada em água para remover o ácido. Em alguns processos as peças são mergulhadas em solução alcalina e depois em água novamente. Somente após todo este pré-tratamento é que a peça vai passar pela deposição propriamente dita.

No processo de galvanoplastia as reações não são espontâneas, portanto é necessário fornecer energia elétrica para que ocorra a deposição (eletrolise). A galvanoplastia é, portanto, um processo de eletrodeposição no qual o objeto que vai receber o revestimento metálico é ligado ao pólo negativo de uma fonte de corrente contínua e se torna cátodo. O metal que vai dar o revestimento é ligado ao pólo positivo e vai ser o ânodo. O objeto a ser revestido deverá conduzir corrente elétrica. No caso do objeto ser de plástico, que não é um bom condutor, um tratamento superficial o tornará condutor.

Há ainda o problema da aderência de um metal no outro. Para que a película do metal se ligue à base, além de perfeita limpeza e desengraxe, é preciso conhecer a natureza dos metais (Mandich, 2000).

O processo de lavagem é necessário para a remoção da fina película de produtos químicos concentrados que aderem nas peças após serem removidas dos

banhos de recobrimento. Geralmente estes efluentes são tratados no próprio local, através de várias técnicas, entre as quais a precipitação seguida de decantação, gerando assim um lodo tóxico, o qual deve ser disposto em aterros tecnicamente capacitados ou enviado para estações de reciclagem para a recuperação dos metais (Amaral, 2001).

3.1.3. Segregação e Equalização dos Resíduos de Galvanoplastia

Os despejos oriundos das instalações de tratamentos superficiais de metais podem ser agrupados em duas categorias principais: despejos concentrados (periodicamente descartados) e despejos diluídos (águas de lavagem das peças e dos pisos, purgas de lavadores de gases, etc.) (Rojas, 1994).

Despejos concentrados: Os banhos químicos e eletroquímicos podem ou não ser regeneráveis. De modo geral, as soluções ácidas e alcalinas de limpeza são descartadas. Já os banhos eletroquímicos são regeneráveis, por isso só são descartados se houver uma contaminação que impossibilite a recuperação do banho.

Despejos diluídos: A quantidade de contaminantes que são diluídos nas águas de lavagem depende de vários fatores, tais como: formato das peças, quantidade de peças por gancheira, tempo de escorrimento e viscosidade da solução.

Tratando-se de galvanoplastia, devido a grande variedade de processos de tratamento superficial de metais, os despejos são de diferentes características físico-químicas, pois podem se apresentar ora ácidos, ora alcalinos; concentrados ou diluídos; contínuos ou descontínuos (Legg, 1996).

Estes despejos além da segregação, que é sempre necessária e conveniente na maioria dos casos, podem ser submetidos ao processo de equalização, onde se verifica o ganho de consistência ou parcial estabilidade em suas características

físico-químicas principais. A estabilização parcial do pH e da concentração de metais pesados são alguns dos objetivos conjuntos da equalização (Luo, 1997).

As técnicas de floculação e sedimentação são utilizadas produzindo-se o lodo galvânico. Uma vez que este lodo é precipitado, não há soluções técnica e economicamente aceitáveis para equacionar este problema. As principais alternativas para seu destino são aterros controlados ou a incineração. Este resíduo é produzido tipicamente por indústrias pequenas que não tem condições técnicas e econômicas para extrair os metais dos efluentes (Espinosa et al, 2000).

Para reduzir riscos ambientais e recuperar metais pesados para reuso na indústria, várias técnicas de hidrometalurgia tem sido desenvolvidas para possibilitar o tratamento de lodos. Visando a seletividade e recuperação máxima de muitos metais presentes no lodo, estas tecnologias são freqüentemente baseadas na combinação de métodos relativamente caros e difíceis tais como: extração líquido-líquido, troca iônica, destilação e separação eletroquímica (Chmielewski, 1997; Ajmal, 1996; Jha, 2001; Rao, 1991). Entretanto, devido ao alto investimento e custo operacional, estas tecnologias estão longe de serem aplicadas, sendo testadas somente em escala laboratorial ou piloto (Jandová et al, 2000).

A grande maioria dos subprodutos originados dos processos metalúrgicos é considerada desperdício. Embora quantitativamente sejam menos significativos quando comparado aos resíduos sólidos urbanos, o lodo galvânico pode apresentar qualitativamente um forte risco de impacto ambiental (Couto, 2000). A sua lixiviação, por parte das águas das chuvas, pode promover a contaminação da cadeia alimentar com metais pesados, tais como cromo e zinco. Devido sua natureza química a biodegradação ou assimilação pelo ambiente não é realizada num espaço temporal compatível com as exigências ambientais de saúde pública (Fergusson, 1990).

3.1.4. Técnicas de Tratamento dos Resíduos Sólidos

O uso de aterros controlados como destino final de resíduos industriais perigosos vem sendo substituído por outras práticas, como diminuição da geração de resíduo, reutilização de resíduo, reciclagem, tratamento físico/ químico/ biológico, incineração e métodos de solidificação/ estabilização (Ribeiro, 1998).

3.1.4.1. Métodos de Solidificação/ Estabilização

O termo encapsulamento de resíduos tem sido utilizado para definir a tecnologia de tratamento de resíduos que utiliza processos de solidificação/estabilização de contaminantes.

Normalmente, o termo é utilizado para designar a tecnologia que emprega aditivos para tratar resíduos perigosos e transformá-los em não perigosos ou aceitáveis para as normas de disposição vigentes (Amaral, 2001).

Couto (2000) estudou, utilizando a técnica de solidificação, a possibilidade de incorporação do lodo galvânico em matrizes cerâmicas como resolução de problemas de armazenamento deste material.

O emprego desta técnica apresenta os seguintes objetivos:

- Melhorar as características físicas e de manuseio de um resíduo;
- Diminuir a superfície de exposição, limitando a transferência de contaminantes;
- Limitar a solubilidade ou desintoxicar os constituintes tóxicos de resíduo;
- Minimizar a taxa de migração de contaminantes para o meio ambiente.

Segundo Lange et al (1998), de acordo com o tipo de agente solidificante utilizado os processos de solidificação e estabilização podem ser classificados em:

- Solidificação/estabilização baseada em matrizes de cimento;

- Solidificação/estabilização baseada em matrizes de cal (cal + materiais pozolânicos);
- Materiais adsorventes (argilas, serragens etc.);
- Materiais termoplásticos (asfalto, polímeros termoplásticos, etc.);
- Polímeros estabilizados termicamente;
- Vitrificação;
- Materiais cerâmicos.

Os lodos galvânicos úmidos podem ser encapsulados em argilas cerâmicas dentro de percentuais previamente estabelecidos. Este encapsulamento confere aos metais pesados, entre outros compostos, as características de insolubilidade e de não lixiviação (Couto, 2000).

3.1.4.2. Incineração

Incineração é um processo que utiliza a decomposição térmica via oxidação transformando um resíduo em um material menos volumoso, tóxico e nocivo. Os resíduos de incineração necessitam de tratamentos secundários, tais como pós-queima, lavagem e filtração. Isto se faz indispensável porque esses resíduos contêm substâncias tóxicas como enxofre, nitrogênio, halogênios e metais pesados (mercúrio, arsênio, selênio, chumbo e cádmio)(Wang, 2001).

Um incinerador é, de modo geral, um equipamento composto por duas câmaras de combustão, sendo que na primeira, os resíduos sólidos e líquidos são transformados em gases e cinzas, e na segunda, os gases provenientes da combustão inicial são queimados em altas temperaturas. Esses gases são rapidamente resfriados para evitar a recomposição das extensas cadeias tóxicas, e tratados para serem lançados na atmosfera através de chaminés (Incineração de Resíduos Perigosos, 2001). Os resíduos incinerados constituem uma fonte importante de recuperação de energia e a incineração ainda desempenha um papel importante na disposição final de resíduos (Estrela, 1996).

A incineração é uma das técnicas utilizadas para o tratamento de lodo galvânico, sendo assim, Espinhosa et al (2001) estudaram o comportamento térmico

do lodo que contém cromo, como sendo metal de restrição. Para isto utilizaram técnicas de ATD/TG acoplados a um espectrofotômetro de massa e observaram uma perda de massa de 34%. A maior parte desta perda de peso corresponde a CO_2 , H_2O e SO_2 . A perda de água é liberada na faixa de temperatura de 500 a 1250°C, o CO_2 na faixa de 500 a 750°C e o SO_2 perto de 1000°C. Verificaram também que a evaporação do cromo não foi observada em quantidades consideráveis, aproximadamente 99,6% do cromo ficou incorporado à escória.

3.2 Pigmentos Inorgânicos

3.2.1. Definição

A palavra “pigmento” é de origem latina (*pigmentum*) e a princípio demonstrava uma cor em um material colorido. Mais tarde a palavra foi estendida para indicar um material colorido (Heine, 1998).

Depois da Idade Média a palavra também foi utilizada para todos os tipos de extratos vegetais e de plantas, especialmente os utilizados para colorir. A palavra é ainda usada neste sentido na terminologia biológica, além de referir-se a corantes de plantas ou de organismos animais que ocorrem como grãos muito pequenos no interior das células ou membranas, bem como depositados nos tecidos ou suspensos nos fluídos no corpo.

Segundo Heine (1998), o significado atual da palavra pigmento originou-se neste século. De acordo com os padrões aceitos, a palavra pigmento significa uma substância constituída de pequenas partículas que são praticamente insolúveis no meio aplicado e é utilizada de acordo com suas propriedades de coloração, protetora ou magnética. Os pigmentos e corantes são incluídos no termo geral “materiais corantes”, os quais significam todos os materiais usados devido suas propriedades colorantes.

A característica que distingue os pigmentos dos corantes orgânicos solúveis é sua baixa solubilidade em solventes e aglutinantes (Pigmentos Cerâmicos, 2002).

A maior utilização de pigmentos concentra-se nas indústrias de tintas, vernizes, plásticos, tintas para impressão de papel e tecidos, couro para decoração, materiais de construção, indústria cerâmica, entre outras.

No setor cerâmico os pigmentos são utilizados na produção de cerâmicas de revestimento e pavimento, seja na preparação de esmaltes ou na coloração da massa cerâmica de grês porcelanato (Bondioli, 1998).

As indústrias de tintas sempre utilizam pigmentos de alta qualidade, sendo que, um tamanho de partícula uniforme é importante devido sua influência no brilho, propriedade de ocultação e intensidade de espalhamento da tinta.

Ao contrário do que acontece com os corantes, os quais são solúveis no substrato, perdendo as próprias características estruturais e cristalinas, o pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido.

3.2.2. Classificação

Foram realizadas várias tentativas para classificar os pigmentos cerâmicos. Nenhuma, no entanto, pode ser caracterizada como a mais adequada, porque sempre surgem outras classificações à medida que os processos de síntese e caracterização evoluem, proporcionando inclusive, o descobrimento de novos pigmentos. Na literatura encontramos várias classificações seguindo distintos métodos, entres os quais temos classificações atendendo à sua cor, estrutura, natureza química e cristal química, e aos aspectos de sua utilização industrial.

A classificação apresentada na Tabela 3.1 segue o sistema recomendado pela ISO (Internatinal Standard Organization) e é baseado em considerações de cor e propriedades químicas dos pigmentos (Heine, 1998).

Tabela 3.1 - Classificação dos pigmentos inorgânicos baseada na cor e propriedades químicas.

Termos	Definição
Pigmentos brancos	O efeito óptico é causado pela não seletividade da dispersão da luz (exemplos: dióxido de titânio e pigmentos de sulfeto de zinco, zinco branco).
Pigmentos coloridos	O efeito óptico é causado pela absorção seletiva da luz e também pela grande seletividade de dispersão da luz (exemplos: óxido de ferro vermelho e amarelo, pigmentos de cádmio, pigmentos ultramarinhos, cromo amarelo, cobalto azul).
Pigmentos pretos	O efeito óptico é causado pela não seletividade de absorção da luz (exemplos: pigmentos de carbono, óxido de ferro).
Pigmentos de brilho: metalizados, nacarados e de interferência	O efeito óptico é causado pela reflexão regular e interferência.
Pigmentos luminescentes:	Fluorescentes: A luz de longo comprimento de onda é emitida depois da excitação, em um tempo rápido. Fosforescentes: A luz de longo comprimento de onda é emitida por um longo tempo depois da excitação.

Recentemente, a Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos, por exigência da legislação sanitária, que pede a caracterização de todos os pigmentos usados e produzidos em seu território, estabeleceu um grupo dentro da classificação geral de todos os pigmentos inorgânicos, denominado de “Óxidos Metálicos Mistos”, que compreende quase todos as cores de uso em cerâmica, vidros e esmaltaria. A Figura 3.2 apresenta tal classificação.

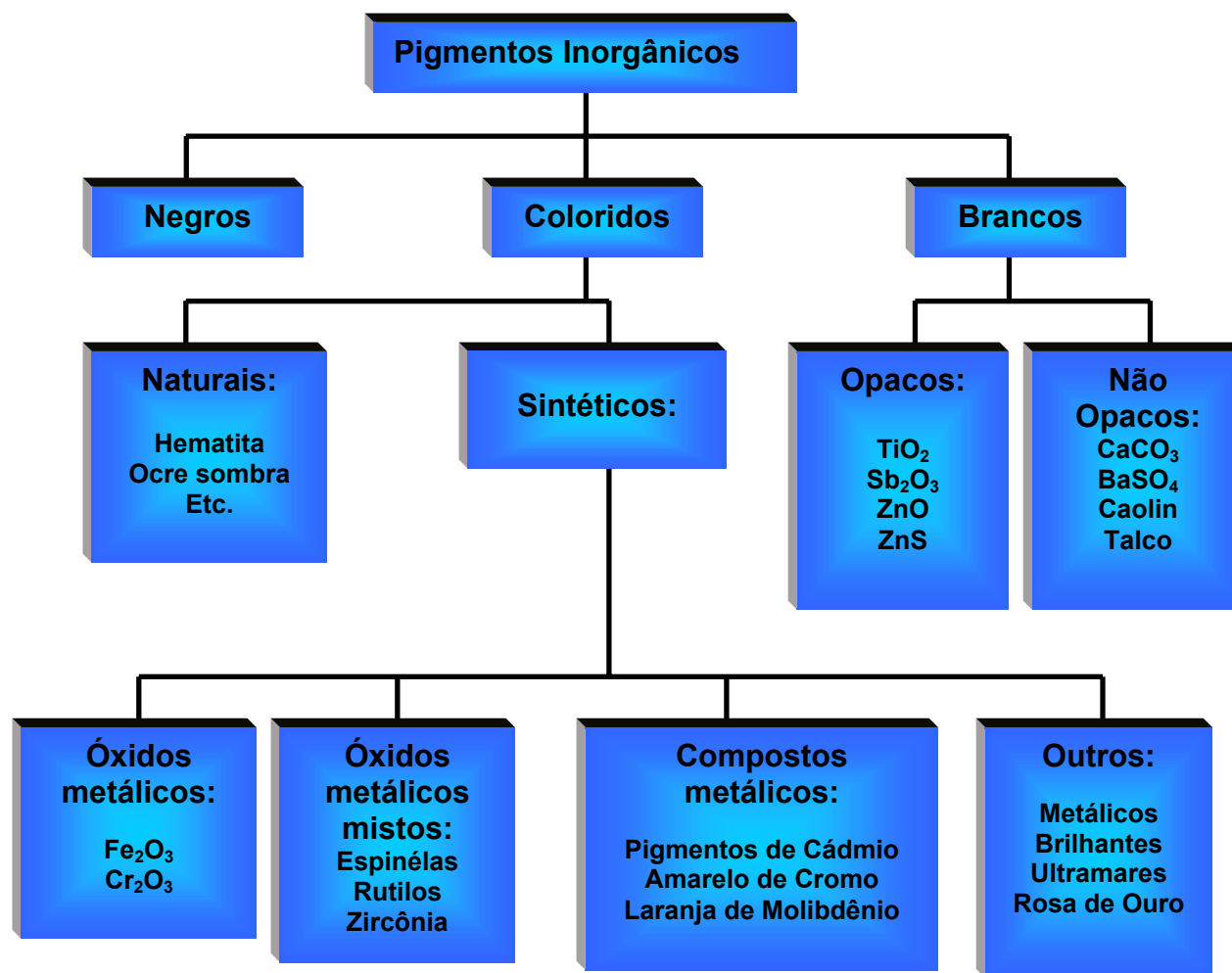


Figura 3.2 – Principais grupos da classificação da Associação de Fabricantes de Cores Secas nos Estados Unidos (Stefani, 1998).

Nos últimos anos estudos mostram a tendência para produção de pigmentos heteromorfos, ou seja, são estruturas inorgânicas integradas por duas fases: uma matriz ou fase protetora encapsuladora e a fase hóspede que pode ser a cromófora (Monrós, 2002).

3.2.3. Composição Química

Com poucas exceções os pigmentos inorgânicos são óxidos, sulfetos, hidróxidos, silicatos, sulfatos ou carbonatos, e normalmente consistem de partículas de um simples componente, por exemplo, óxido de ferro vermelho, α - Fe_2O_3 , com estruturas cristalinas bem definidas (Bondioli, 1998). Entretanto, os pigmentos

misturados e substratos consistem de partículas não uniformes ou multicomponentes.

Os pigmentos do grupo dos espinélios são formados pela associação de um óxido trivalente com um óxido bivalente, podendo, portanto, ser representados como ROR_2O_3 . A estrutura cristalina é bastante complexa. Os íons de oxigênio encontram-se densamente empacotados em planos paralelos às faces dos octaedros. Os cátions bivalentes (Co^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , etc.) estão rodeados por quatro íons de oxigênio em disposição tetraédrica e octetraédrica, enquanto os cátions trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , etc.) estão cercados por seis íons de oxigênio nos vértices do octaedro. Cada íon de oxigênio está ligado a um cátion bivalente e a três cátions trivalentes (Klein, 1999). A Figura 3.3 apresenta o modelo estrutural de uma célula unitária do tipo espinélio.

A síntese industrial de pigmentos inorgânicos é rigorosamente controlada por modernas técnicas químicas qualitativas e quantitativas e testes laboratoriais físico-químicos realizados com bons equipamentos. As análises químicas e de Raios-X são conduzidas nas matérias-primas, intermediários e substâncias usadas no pós-tratamento, porém mais importantes são as análises do produto final, subprodutos e resíduos (efluentes e gases de exaustão).

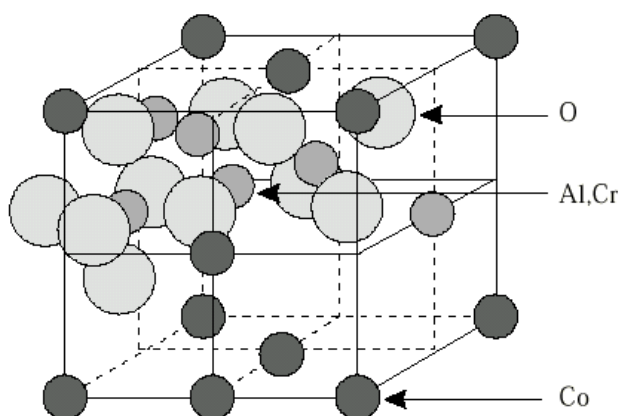


Figura 3.3 – Representação do modelo de uma célula unitária – estrutura espinélio (Maslennikova, 2001).

3.2.4. Propriedades

As propriedades que caracterizam um bom pigmento cerâmico são:

- Baixa solubilidade nos vidrados;
- Alta estabilidade térmica;
- Resistência ao ataque físico químico de abrasivos, álcalis e ácidos;
- Distribuição granulométrica homogênea e adequadamente baixa;
- Ausência de emissões gasosas no seio dos vidrados, pois provocariam defeitos nos mesmos.

Propriedades complementares também são importantes:

- Propriedades químicas e físicas: composição química, conteúdo de sais e umidade, conteúdo de matéria solúvel em água e ácidos, tamanho de partícula, densidade e dureza;
- Propriedades de estabilidade: retenção de brilho, resistência em relação à luz, tempo, calor e propriedades anticorrosivas e químicas;
- Comportamento em aglutinantes: a interação com as propriedades dos mesmos, dispersibilidade, propriedades especiais em certos aglutinantes, compatibilidade e efeito de solidificação.

3.2.4.1. *Propriedades Morfológicas*

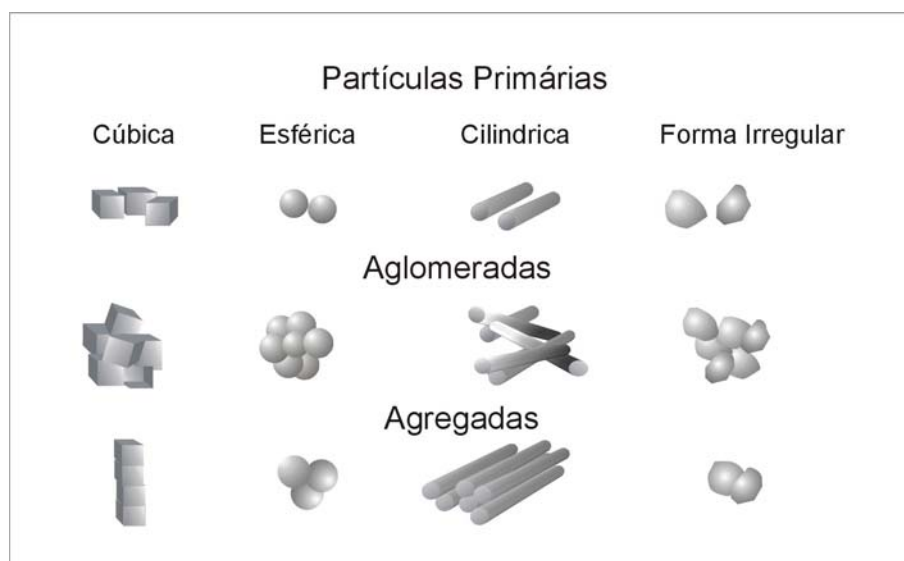
O tamanho da partícula não precisa ser necessariamente igual ao tamanho do cristal, e pode, por exemplo, ser intimamente relacionado com propriedades magnéticas dos pigmentos.

Dados físicos importantes para a caracterização de pigmentos inorgânicos abrangem não somente constantes ópticas, mas também dados geométricos, como tamanho médio, distribuição de tamanho e forma das partículas dos pigmentos. A Tabela 3.2 apresenta algumas definições sobre as partículas e termos associados.

Tabela 3.2 - Definição das partículas e termos associados (Heine, 1998).

Termos	Definição
Partícula	Unidade individual formada por um pigmento que pode ter uma forma e estrutura.
Partícula individual ou primária	Partícula reconhecida através de métodos físicos adequados (microscópio eletrônico e óptico).
Agregados	Reunião de partículas primárias, as quais crescem juntas e são alinhadas lado a lado. A área superficial é menor que a soma das áreas da superfície das partículas primárias.
Aglomerados	Assemelham-se as partículas primárias, isto é, unidas nos lados ou arestas e ou agregadas, cuja área total da superfície não é visivelmente diferente da soma das áreas superficiais de cada partícula.
Floculados	Presença de aglomerados em uma suspensão que podem ser separados por pequenas forças de cisalhamento.

A Figura 3.4 apresenta o modo como as partículas dos pigmentos podem arranjar-se.

**Figura 3.4** – Arranjos e formas das partículas dos pigmentos.

3.2.4.2. *Propriedades Físicas*

A tendência de um pigmento solubilizar-se na matriz durante a aplicação industrial depende de sua área superficial específica, e portanto, do tamanho, forma e superfície da partícula. Quanto mais fino é o pigmento, maior é sua tendência a solubilizar-se na matriz. Para a maior parte das aplicações industriais as partículas dos pigmentos devem ter dimensões compreendidas entre 0,1 e 10 μm (Bondioli, 1998).

A maioria dos pigmentos calcinados não deve apresentar mais de 8% de nenhum resíduo na peneira de malha 325 mesh (44 μm). A determinação de uma distribuição de tamanho de partículas adequada deve levar em consideração a dissolução e aglomeração das partículas. (Spinelli, 2002).

3.2.4.3. *Propriedades Óticas*

Entre as mais importantes propriedades óticas destaca-se a opacidade, ou melhor, a capacidade de impedir a transmissão da luz através da matriz. Pigmentos brancos difratam todo o espectro da luz visível mais eficientemente do que absorvem, ao contrário dos pigmentos pretos, que comportam-se exatamente absorvendo todo o espectro da luz visível. A cor de um pigmento é devido ao fato de que as partículas absorvem somente determinados comprimentos de onda do espectro da luz visível, dispersando o restante.

A opacidade de um pigmento está diretamente relacionada com as dimensões das partículas e a diferença entre os índices de refração do pigmento e da matriz na qual o pigmento se encontra disperso. Um pigmento com partículas de dimensões compreendidas entre 1,16 e 0,28 μm produz a máxima dispersão da luz visível. Os pigmentos cerâmicos, em adição, devem ter um índice de refração adequado para auxiliar na obtenção efetiva de uma maior opacidade. O índice de refração de muitos esmaltes cerâmicos varia entre 1,5 a 1,6, e portanto, o índice de refração do opacificante deve ser maior ou menor que esses valores. Alguns exemplos de opacificantes são: TiO_2 , ZrO_2 , ZrSiO_4 , ZnO_2 (Stefani, 1998).

3.2.4.4. Propriedades Químicas

O pigmento deve ser compatível com os componentes do esmalte cerâmico, não apresentando reações químicas para que possa ser utilizado industrialmente.

Muitos sistemas pigmentados mostram cores típicas ou mudança estrutural quando submetidos a uma intensa radiação ou à água. Esses processos envolvem uma reação fotoquímica em que o pigmento pode atuar como catalisador ou sofrer modificações químicas (Spinelli, 2002).

A resistência à luz e à água depende da composição química, estrutura, defeitos, forma e tamanho das partículas e concentração do pigmento. Entretanto, essas propriedades dependem do meio em que o pigmento é utilizado. Os pigmentos de óxidos possuem maior estabilidade térmica. A estabilidade térmica é de grande importância, já que ela define os limites de trabalho e está relacionada a características intrínsecas de cada óxido e com a natureza das ligações destes.

3.2.5. Produção de Pigmentos Inorgânicos

A produção dos pigmentos inorgânicos segue geralmente as etapas apresentadas na Figura 3.5.

3.2.5.1. Seleção da Matéria-Prima

Existe uma variedade considerável de matérias-primas que podem ser utilizadas para produção de pigmentos inorgânicos. Para um controle efetivo da seleção das matérias-primas temos: Espectrofotometria de Chama, Difração de Raios-X (DRX), métodos analíticos em líquido, Espectrofotometria de Absorção Atômica, observação ao Microscópio Eletrônico e medidas da cor. Estas técnicas são relativamente dispendiosas quando em escala industrial, sendo assim, em cada processo deve-se fazer uma prévia avaliação para determinar qual destas é a mais adequada para uma análise de rotina. A observação de anomalias nestas análises levará à reprovação do material ou ao controle mais profundo por outros métodos.

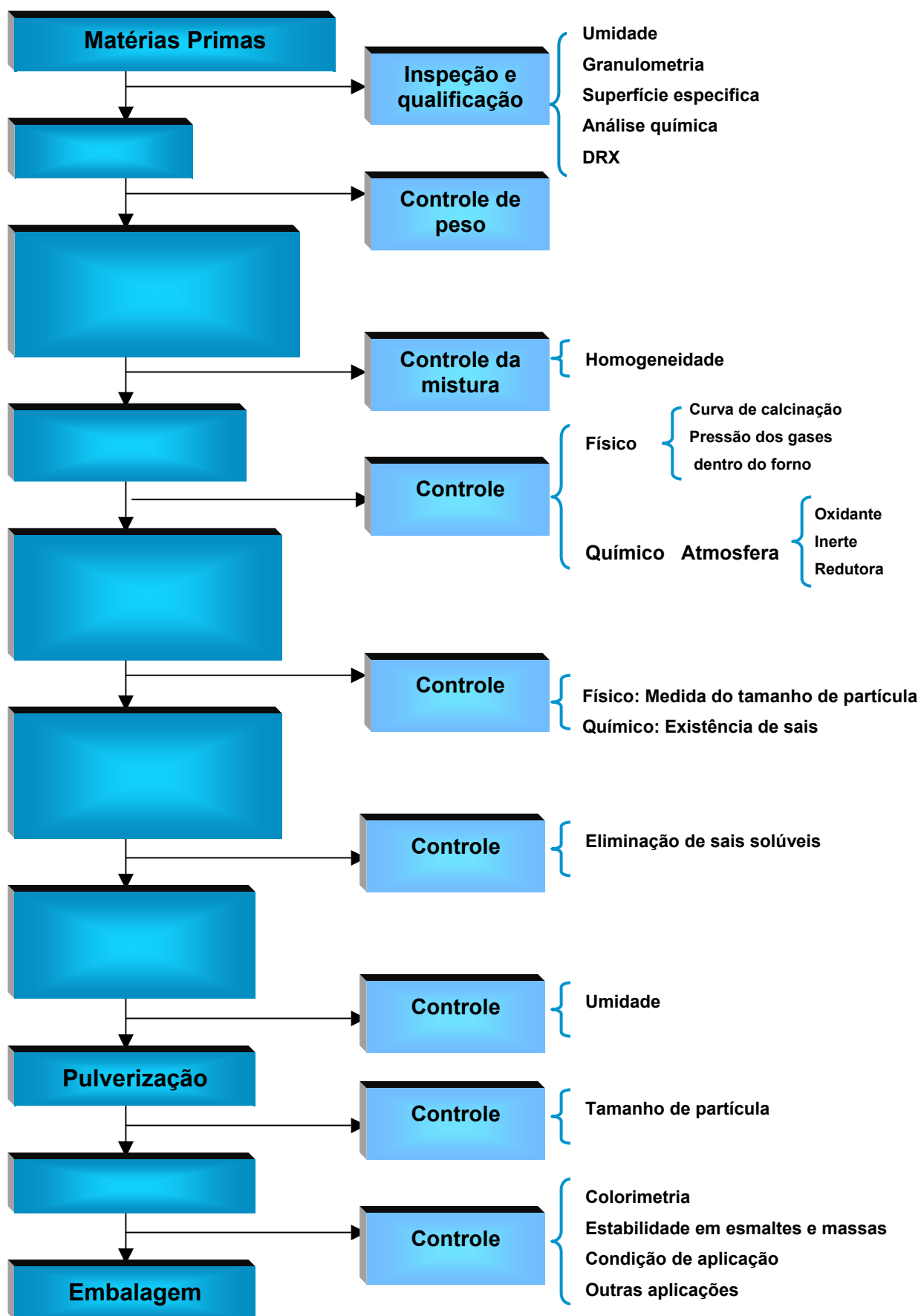


Figura 3.5 – Fluxograma do processo de produção de pigmentos inorgânicos.

3.2.5.2. Mistura e Homogeneização

A mistura das matérias-primas pode ser feita a seco ou a úmido. A mistura a seco é mais utilizada quando se têm sais solúveis, pois o líquido pode evaporar carregando-os à superfície e destruindo a mistura.

A mistura de partículas sólidas nunca pode dar um produto homogêneo à escala microscópica, no entanto, podemos chegar a uma homogeneidade relativa ou mistura ideal. Basicamente, a operação de misturar produtos em pó consiste num transporte de materiais dentro de um recinto pequeno, até conseguir um conjunto uniforme das diversas partículas.

O tamanho de partícula extremamente pequeno produz a melhor mistura, entretanto, quando mais fino for, tem-se o inconveniente de criar problemas de agregação provocada por forças adesivas (forças de Van der Waals) (Zasso,1997).

Outro fenômeno que pode ocorrer na mistura é o de segregação das partículas, que ocorre ao misturar partículas de tamanhos, forma ou densidade muito diferentes, ou por propriedades superficiais, elétricas ou magnéticas diferentes. O caso mais comum é a diferença no tamanho de partícula, o qual se apresenta quando o produto, já misturado, submete-se a muitos movimentos de translados ou se translada por vibração. Se as partículas são de igual tamanho, a segregação pode ocorrer por grandes diferenças de densidade (Stefani,1998).

A segregação pode ser minimizada da seguinte forma:

- Pela redução das diferenças entre tamanho de partículas, principalmente evitando as maiores de 50 μm ;
- Efetuando menos transportes depois de misturado;
- Não misturar quantidades desnecessárias. Somente as que serão utilizadas.

A mistura pode ser efetuada em um moinho de bolas, o qual gira sobre um eixo de revolução. As bolas soltas no interior sobem juntas à parede do moinho, durante o giro, até caírem por gravidade ao atingir um ângulo de 90° com a

horizontal, no caso de moinhos horizontais, promovendo melhor eficiência (Ribeiro et al, 2001).

3.2.5.3. *Processo de Calcinação*

A calcinação consiste no processo onde se verificam as reações no estado sólido que originarão os pigmentos. Cada pigmento tem um ciclo de calcinação mais adequado, junto com os materiais que se empregam, para produzir a melhor cor possível. Qualquer variação na fase de produção obriga a troca de ciclo ou outras mudanças.

A calcinação é realizada em fornos cerâmicos elétricos ou a gás. O ciclo de queima é determinado dependendo dos resultados obtidos, mas com o uso do gás e dos programadores adequados automáticos é fácil repetir a curva de calcinação.

O produto é introduzido no forno dentro de cadinhos refratários ou caixas refratárias de forma redonda ou quadrada. Deve ser o mais hermético possível a gases e líquidos, para evitar a entrada de gases nocivos à reação ou a saída de benéficos. Em alguns casos, aplica-se uma ligeira capa interior de quartzo, alumina ou zircônia.

Os fornos empregados são intermitentes ou contínuos com temperaturas máximas compreendidas entre 700°C e 1400°C, na maioria dos casos. Para que se tenha um produto homogêneo é necessário que os desvios de temperatura sejam minimizados.

Segundo o tipo de reação que se procura, a atmosfera do forno pode ser oxidante, inerte ou redutora, a qual influi diretamente sobre as reações que estão sendo efetuadas.

O uso de microondas para o processamento de estado sólido constitui uma técnica alternativa que tem desenvolvido-se nos últimos anos (Salmória et al, 2002).

3.2.5.4. Trituração e Moagem

Os pigmentos obtidos por reação dos materiais, no forno de calcinação, podem ser produtos pulverulentos, sinterizados, aglomerados ou semifundidos.

Para sua aplicação é imprescindível reduzir o tamanho de seus agregados e aglomerados a partículas com tamanho médio de 1 a 12 μm (Zasso, 1997).

Caso o produto calcinado não esteja na forma de pó, deve-se proceder a uma trituração que pode ocorrer em britadores de mandíbulas ou em moinhos de martelos, até deixar as partículas no menor tamanho que se possa obter com estas máquinas.

A capacidade de refino dos moinhos de bolas está limitada à produção de tamanhos de vários microns. Para tamanhos menores ou distribuições granulométricas mais estreitas, existem os moinhos vibratórios, moinhos de microesferas e micronizadores.

De acordo com Pesseri (1999) a distribuição de tamanho de partícula e o diâmetro médio das partículas de um pigmento, depois de sua composição química e mineralógica, são as propriedades mais importantes.

3.2.5.5. Pulverização

Trata-se de reduzir a pó mais fino os aglomerados secos, procedentes da secagem em bandejas ou esteiras.

Os pigmentos secos oferecem pouca resistência à desintegração, no entanto, isto está ligado à natureza de cada pigmento. Em certos casos pode ocorrer formação de agregados, o que torna necessária a desintegração no momento da preparação da mistura do pigmento com os esmaltes, engobes e massas.

A adição do pigmento faz-se mediante a agitação com o resto da suspensão de esmalte ou barbotina.

3.2.6. Método Cerâmico

O método cerâmico é o método tradicional de interdifusão das partículas sólidas, gerando o produto por um mecanismo de difusão-nucleação nas interfases. Sua simplicidade e baixo custo são vantagens fundamentais.

A cinética lenta limita o método, uma vez que a superfície específica da mistura está limitada pelos vários fatores descritos a seguir:

- A mistura mecânica em moinhos, permitindo alcançar, nos melhores casos, tamanhos médios de partículas da ordem de 50 μm ;
- A formação de camadas de produto que dificultam a reação dos núcleos residuais de reagentes (com misturas intermitentes, a fim de gerar novas superfícies);
- As reações via método cerâmico não se completam com facilidade, já que podem bloquear-se ou o líquido mineralizador reter-se nos produtos.
- O cadinho é uma variável fundamental e sua qualidade é dada por sua termoestabilidade e inércia química.

O método tradicional cerâmico tem suas principais desvantagens na reatividade:

- Dificuldade de alcançar velocidades adequadas, devido às etapas envolvidas serem lentas;
- Os processos que se desenvolvem com baixa velocidade dificilmente alcançam o equilíbrio termodinâmico, por problemas de bloqueio e perda de estequiometria;
- Os processos que se completam são composicional e microestruturalmente heterogêneos.

No método cerâmico, óxidos metálicos ou carbonatos são misturados e freqüentemente moídos para intensificar a mistura e permitir a interdifusão dos cátions dos elementos constituintes do pigmento.

No início, a reação é rápida porque os caminhos de difusão são curtos, mas à medida que cresce a camada do produto, os caminhos de difusão dos íons se tornam mais longos e a reação fica cada vez mais lenta.

Entretanto depois de várias repetições dessas etapas, o pó obtido por este método ainda tem várias desvantagens que podem ser observadas pela sinterização pobre, tamanho e forma de partículas não uniforme, falta de reprodutividade, caráter multifásico, e perda de estequiometria devido à volatilização de reagentes a altas temperaturas.

Gonzalvo et al (2001) utilizaram em seus experimentos reações no estado sólido para obter pigmentos coloridos a partir de terras raras, o que consideram como sendo pigmentos inorgânicos ecológicos.

Da mesma forma, Trojan et al (2000) utilizou esta técnica em seus estudos para produzir pigmentos inorgânicos especiais e com propriedades anticorrosivas.

3.2.7. Processo Sol-Gel

Denomina-se assim todas as técnicas com as quais se utiliza um sol ou um gel como etapa intermediária na obtenção de um material tradicional cerâmico. Para formar um gel, à partir de um sol, é preciso que se forme uma estrutura tridimensional unida quimicamente ao solvente, de maneira que a olho nu pareça uma única fase.

O método sol-gel é, basicamente, uma síntese de uma rede inorgânica preparada e obtida via solução química à baixa temperatura. A transmissão de um líquido (sol: solução ou suspensão) para um sólido (gel) origina a expressão sol-gel.

Existem três tipos básicos de soluções precursoras utilizadas para formar óxidos por intermédio de geleificação: soluções de sais metálicos, sóis coloidais e soluções de classe polimerizante. Embora um estado intermediário em todos os três casos seja chamado de gel, existem diferenças fundamentais no mecanismo de geleificação e na natureza do gel. Dependendo dos precursores e/ou do

procedimento de preparação utilizado, os géis resultantes são classificados como poliméricos, quando resultam da polimerização de uma solução química, ou coloidais se obtidos a partir da interação eletrostática de uma suspensão coloidal. Os principais precursores para o processo sol-gel são os alcóxidos e os sais metálicos (Spinelli, 2001).

Com a relativa facilidade de controlar o crescimento da rede inorgânica utilizando o pH da solução é possível preparar pós com formas esféricas e com uma faixa estreita de distribuição granulométrica.

O processo de preparação de um pó por sol-gel envolve os seguintes passos:

- Formar uma dispersão estável (sol) de partículas menores que $0,1\ \mu\text{m}$ em diâmetro em um líquido;
- Evaporação do excesso de solvente, e adição de um eletrólito satisfatório para produzir um polímero;
- Evaporação do líquido remanescente do gel;
- Aumento da temperatura para converter o gel desidratado na composição cerâmica.

3.2.8. Método de Co-Precipitação

É um método muito promissor para produção de pigmentos cerâmicos, que torna possível a redução de consumo de calor e energia para obter pigmentos, tendo altos parâmetros cromóforos. Parâmetros como pH da solução, temperatura e concentração dos reagentes devem ser controlados para que sejam obtidos pós com características adequadas ao processo cerâmico.

A utilização deste método tem como principal vantagem à obtenção de um material cristalino, cuja distribuição granulométrica é estreita com partículas desaglomeradas.

Este método implica a precipitação combinada de hidróxidos solúveis ou sais e a subsequente separação, lavagem, secagem e calcinação do precipitado.

3.2.9. Método Pechini

O processo Pechini consiste na formação de uma rede polimérica a partir de um poliálcool e um poliácido carboxílico, com cátions metálicos distribuídos de forma homogênea por toda a rede. Quando a rede polimérica é calcinada, resulta um pó cerâmico de alta qualidade, comparado com os pós sintetizados por reação no estado sólido (Cambuim et al, 2000).

A idéia básica do método é reduzir as individualidades dos diferentes íons metálicos, que podem ser obtidos cercando o complexo-metal, que é estável, com o crescimento de redes poliméricas. A imobilização do complexo-metal em tal rede rígida de polímero orgânico pode reduzir a segregação de metal particular, desta maneira assegurando a homogeneidade composicional.

O método Pechini, segundo Cava et al (2002), oferece várias vantagens em relação a outras técnicas de processamento de pigmentos cerâmicos, incluindo baixo custo, alta pureza e baixa temperatura de processamento.

Este método é de fundamental importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complexas.

3.2.10. Seleção e Estabilidade

Vários fatores devem ser considerados na seleção de um ou mais pigmentos para uma melhor aplicação específica. Dentre esses fatores inclui-se: a capacidade de coloração, a uniformidade da cor requerida, custos, a compatibilidade com os componentes do sistema usado (esmalte, suporte, opacificantes e aditivos), tamanho de partícula e a estabilidade durante o processo.

A maior limitação na seleção de um pigmento cerâmico está nas condições de processamento as quais ele será submetido durante aplicação e no processo de obtenção de um produto. Há, no mínimo, cinco maneiras de um pigmento ser adicionado na obtenção de um produto cerâmico: como parte de massa, como engobe, como uma camada colorida abaixo do esmalte, como um esmalte colorido, ou como uma camada sobre o esmalte.

Um pigmento adicionado sob o esmalte ou como um esmalte colorido deve ser estável na queima, que acontece geralmente entre 1080°C e 1230°C. Por outro lado, um pigmento que é aplicado sobre o esmalte deve ser estável somente à temperatura de queima de decoração, que está geralmente na faixa de 625°C a 775°C (terceira queima).

Segundo Borget (1999) a variação de tonalidade das peças cerâmicas a qual foi aplicado um pigmento inorgânico, é influenciada por diversos fatores durante o ciclo de queima. Entre os mais relevantes temos: variação de temperatura, ciclo de queima, pressão, atmosfera e resfriamento.

Os pigmentos cerâmicos a partir de óxidos de cátions mistos apresentam baixa toxicidade, devido as suas composições e sua insolubilidade, além de exibir propriedades típicas cerâmicas, como resistências a altas temperaturas e resistência química (Casali et al, 2001).

3.3. Cor

A Cor não é uma característica de um objeto, mas sim uma percepção humana, ou seja, a cor de um objeto é uma sensação. Esta sensação causada pelo cérebro provém da ação da luz sobre o olho, o qual percebe como cor toda radiação de comprimento de onda compreendido entre 400 e 700 nm que recaem sobre a retina. As cores do espectro para cada um dos comprimentos de onda são: de 400 a 430 nm, violetas; de 430 a 485 nm, azuis; de 485 a 570 nm, verdes; de 570 a 585 nm, amarelos; de 585 a 610 nm, alaranjados e por volta de 610 nm, vermelhos (Billmeyer, 1981).

Para provocar uma sensação de cor os objetos coloridos devem ser iluminados pela luz. A faixa de energia espectral S do raio incidente sobre o objeto influi diretamente em sua cor. Quando este objeto colorido é iluminado, uma parte desta luz incidente é absorvida e outra parte refletida (Stefani, 1999).

A proporção de luz refletida R é definida como fator de remissão, a qual é a razão da luz refletida por um objeto iluminado a um certo comprimento de onda e a luz refletida por uma superfície idealmente branca. A curva de remissão $R = f(\lambda)$ constitui a magnitude física de toda cor, sendo a energia luminosa que penetra no olho igual ao produto $R \times S$.

A sensação de cor somente se concretiza após uma complexa operação na qual o cérebro processa os estímulos recebidos. Portanto cada cor corresponde a um espectro característico. A Figura 3.6 apresenta alguns desses espectros.

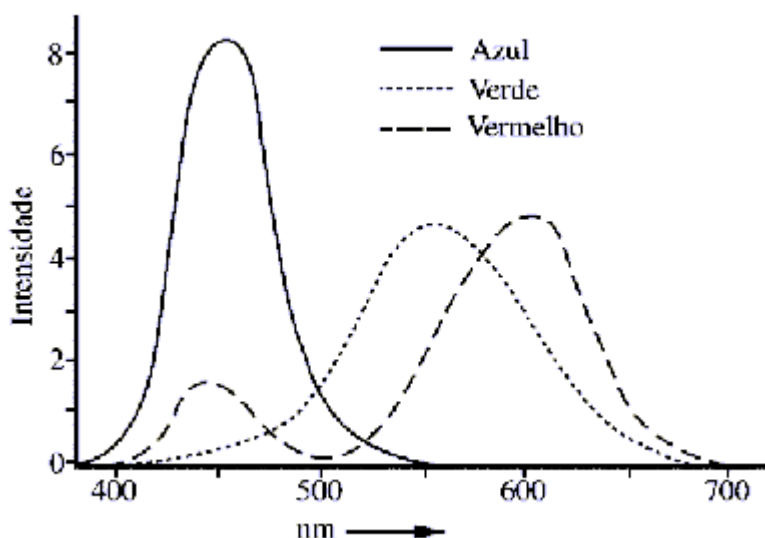


Figura 3.6 – Espectros correspondentes às cores vermelho, verde e azul (Melchiades, 1999).

3.3.1. Aspectos que influenciam na visualização das cores

A percepção das cores envolve três elementos fundamentais: a fonte de luz, o objeto e o observador.

No caso de revestimentos cerâmicos, que via de regra não são transparentes, pode-se dizer que a fonte de luz emite uma radiação eletromagnética que incide sobre o objeto, interage com a superfície, e o novo espectro resultante dessa interação é refletido e detectado pelo olho do observador. À partir de então impulsos nervosos são enviados ao cérebro que produz a sensação de cor.

Existem três tipos de receptores de sensibilidade espectrais diferentes. As zonas de sensibilidade espectrais dos três receptores do olho foram determinadas por ensaios e normalizados pela Comissão internacional da Iluminação (C.I.E.). Estes três receptores são sensíveis ao azul, verde e vermelho.

3.3.2. Atributos da Cor

Toda cor pode ser definida por quatro atributos ou dados físicos que servem para caracterizá-la. São eles:

- Um comprimento de onda dominante, ao qual pode ser atribuído o nome correspondente de cor do espectro e se pode chamar de tom;
- O fator de pureza ou saturação: A saturação diz respeito à pureza, isto é, o quanto a cor é diluída pela luz branca. A pureza de uma luz colorida é a proporção entre a luz pura da cor dominante e a luz branca necessária para produzir a sensação. É através da saturação que o rosa é discriminado do vermelho, e o azul celeste do azul royal;
- O fator de iluminância, luminosidade ou claridade, dá a quantidade de luz transmitida ou refletida, ou melhor, é a razão entre a intensidade luminosa emitida por uma superfície em dada direção, e a área da superfície emissora;

- O Brilho que tem relação com a noção cromática de intensidade. Quanto mais baixo o brilho (menor a intensidade de luz), mais cinza existe na cor, pois o brilho é o intervalo do preto ao branco. O brilho é o grau de branco ou preto.

3.3.3. Origem da Cor nos Sólidos Inorgânicos

O mecanismo que se origina tanto no caso da absorção como na reflexão seletiva, baseia-se na associação harmônica dos átomos da substância colorante. É como se o átomo fosse uma mola que ao receber um estímulo entra em sintonia com as possíveis frequências de oscilação.

Os pigmentos mais usados na indústria cerâmica são aqueles compostos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais “d” (metais de transição) e “f” (para terras raras) incompletos e que possibilitam os fenômenos que são os responsáveis pela aparição da cor: transições eletrônicas dentro dos níveis d-d e transferências de carga, na qual um elétron é transferido entre um ânion e um cátion (Tlacza, 1994).

Nos sólidos inorgânicos ocorre outro fator responsável pela produção do número de coordenação do metal e da natureza do seu ambiente. Dessa forma, o íon individual no seu estado de oxidação tem forte influência nos fenômenos de absorção.

A cor pode ser gerada por solução sólida de íons dentro da rede da matriz, característica de cores espinélicas, mas também pode ser gerada por dispersão de precipitados de uma segunda fase na matriz (Santos et al, 2001).

3.3.4. Sistemas de Medição de Cor

Representar uma cor através de números sempre foi uma idéia atrativa, pois facilitaria consideravelmente a comunicação e a comparação entre as cores, permitindo inclusive um tratamento quantitativo dessas diferenças.

O primeiro passo para essa transformação ser feita é identificar as características mínimas necessárias para se exprimir uma cor. Através dos anos chegou-se a conclusão que essas características são: a tonalidade, a luminosidade e o grau de saturação, como mencionado anteriormente.

Em 1931, através de várias observações, definiu-se os valores médios adotados pela "Comission Internationale de L'Éclairage - C.I.E." ou seja Comissão Internacional de Iluminação) surgindo o diagrama Yxy; posteriormente, trabalhos complementares fizeram aparecer o observador padrão C.I.E. de 1964. Em 1976 surgiu o espaço colorimétrico $L^* a^* b^*$.

O método do espaço colorimétrico Yxy, baseia-se no sistema de percepção das cores pelo olho humano (triestímulos). A Figura 3.7 apresenta o espaço bidimensional utilizado para representar todas as cores. A localização dos pontos correspondentes a cada cor são calculadas matematicamente à partir da intensidade relativa dos comprimentos de onda correspondentes às cores vermelho (x), verde (y) e azul (z), no espectro da cor que se quer caracterizar. Todas as tonalidades estão dispostas ao longo da linha mais externa do diagrama cromático e o grau de saturação aumenta do centro para as bordas da figura.

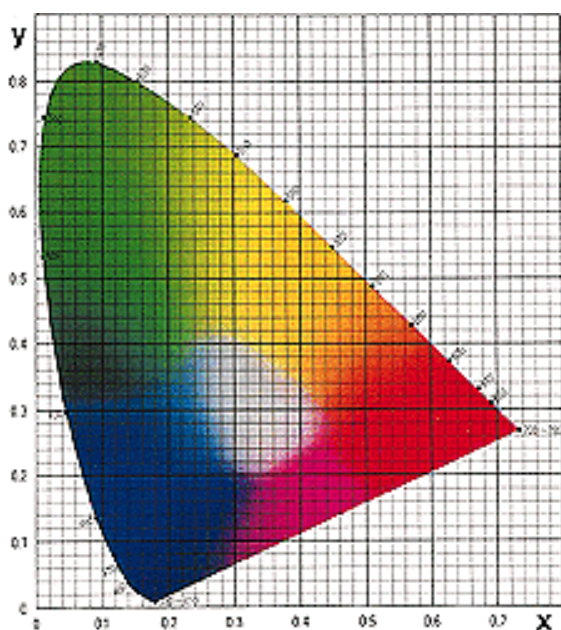


Figura 3.7 – Diagrama cromático Yxy (Melchtyades,1999).

A definição de cor baseada nos valores (triestímulos), representadas através das coordenadas (X, Y, Z), apresenta o inconveniente de não dispor de ferramentas adequadas para estudos visando diferenciar duas cores. O sistema CIELAB converte estes valores num espaço uniforme de cor para as coordenadas L^* , a^* , b^* , como mostra a Figura 3.8. Este sólido de cor fornece informações tanto sobre a cromaticidade, quanto sobre a luminosidade da amostra, e reproduz bem a experiência visual.

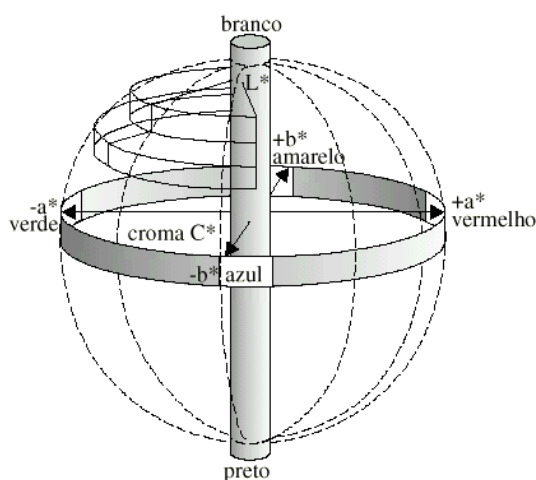


Figura 3.8 – Diagrama de sólido de cor em $L^*a^*b^*$ (Zasso, 1997).

Os valores dos estímulos segundo X, Y, e Z são transformados em valores que são agora representados nos eixos igualmente ortogonais; L^* , eixo central da luminosidade, que numa escala de 0 a 100, representa a percurso do espaço cor, desde o preto ao branco; a^* o eixo que representa a variação entre o verde, valores negativos, ao vermelho, valores positivos, e por fim o eixo b^* , que representa a variação de azul, valores negativos e amarelo, valores positivos. Os eixos a^* e b^* interceptam por ângulos retos na origem (0,0), correspondentes ao ponto acromático. A direção perpendicular ao eixo negro-branco é uma indicação da tonalidade, e a distância para este eixo é indicação da intensidade da cor ou saturação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos e metodologias realizados para a caracterização do resíduo utilizado, obtenção de pigmentos inorgânicos e a aplicação em peças cerâmicas.

Os procedimentos experimentais contidos neste trabalho foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, bem como no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica, ambos pertencentes à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

As análises de Espectroscopia de Absorção Atômica foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Os ensaios de lixiviação e solubilização foram realizados no Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas – IPAT, pertencente à Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, localizada no município de Criciúma/SC.

Testes e análises auxiliares foram realizados no Centro de Tecnologia em Materiais - SENAI, localizado no município de Criciúma/SC. As aplicações e testes com os pigmentos foram feitas na Unidade de Corantes da empresa Colorminas: Pigmentos e Colorifício, também situada em Criciúma/SC.

Os testes colorimétricos foram realizados na empresa Ceusa Revestimentos Cerâmicos, localizada no município de Urussanga/SC.

A Figura 4.1 ilustra de uma forma sucinta os procedimentos experimentais realizados. No decorrer do trabalho, estes itens serão elucidados minuciosamente.

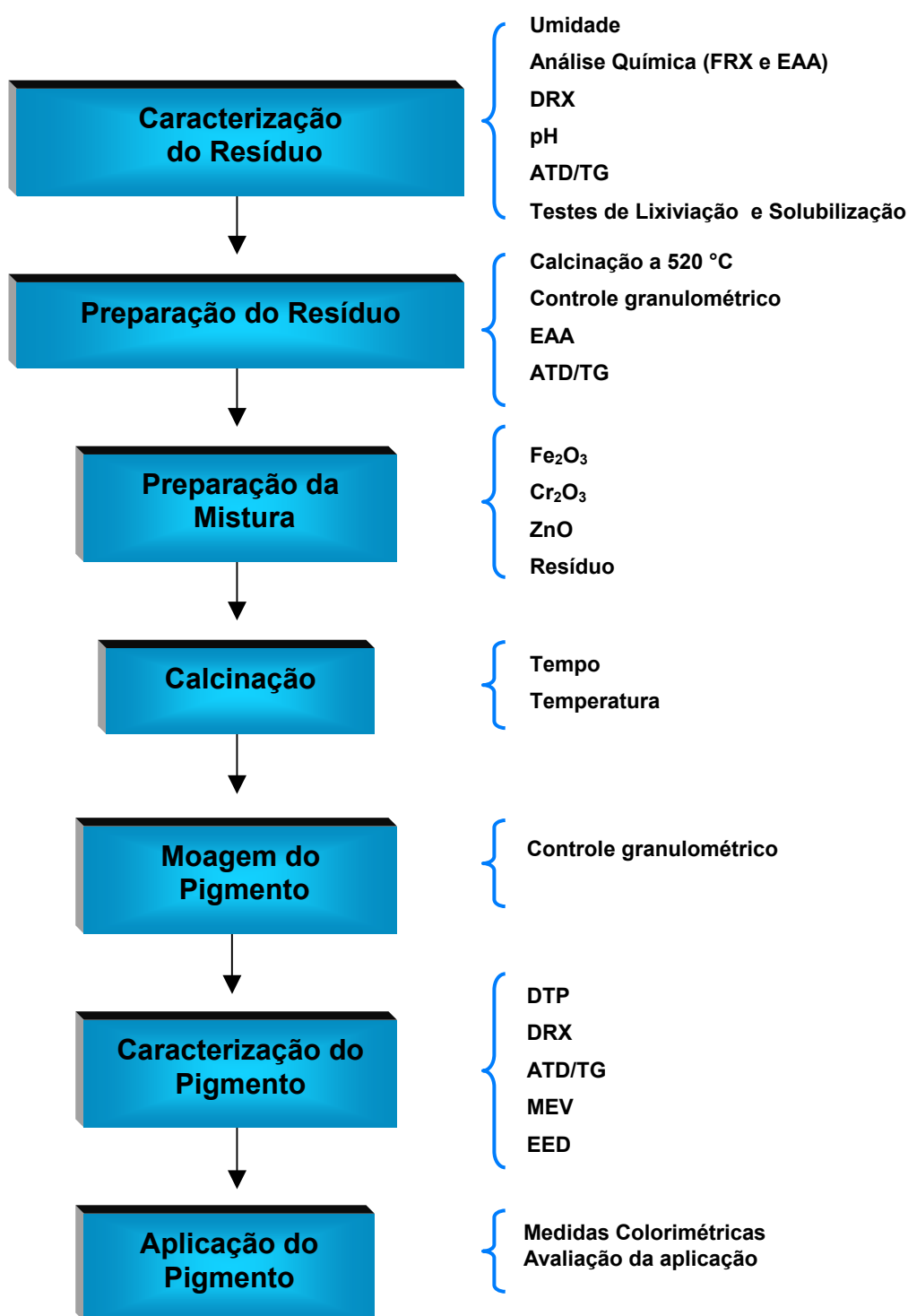


Figura 4.1 - Fluxograma geral do procedimento experimental.

4.1 Caracterização do Resíduo

4.1.1. Análise Semiquantitativa

O resíduo utilizado nas formulações do pigmento inorgânico em questão é resultado do tratamento de efluentes da indústria Jhan Cromagem, localizada no município de São José/SC. Para avaliar a possibilidade de aplicação deste resíduo, primeiramente, efetuou-se uma análise química semiquantitativa, realizada através da Técnica de Fluorescência de Raios-X. As amostras foram secas a 105°C, sendo o pó resultante prensado na forma de pastilha. O resultado é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição do resíduo em estudo.

Majoritários (Superior a 1,0%)	Minoritários (entre 1,0 e 0,1%)	Traços (Inferior a 0,1%)
Fe, Ni, Cr, Zn	Al, Si, S, Cl, Ca, Cu, Na	Mg, K, Ti, Mn, Sr, Sn, Pb

Observou-se através da análise química do resíduo em estudo, que o lodo resultante do tratamento de efluentes de galvanoplastia apresenta em sua constituição Fe, Cr e Zn como elementos majoritários, que por sua vez, podem vir a ser utilizados como matéria-prima na obtenção de pigmentos inorgânicos sintetizados a partir de óxidos metálicos.

4.1.2. Análise Quantitativa

Através da análise de Espectroscopia de Absorção Atômica foram quantificados os elementos majoritários constituintes do lodo. A análise foi realizada no aparelho HITACHI Modelo Z8230 da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. A Tabela 4.2 apresenta os resultados.

Tabela 4.2 - Resultado da análise quantitativa dos elementos majoritários em base seca.

Elemento	Porcentagem (%) em massa
Fe	20,25
Zn	9,88
Cr	2,93
Ni	2,12

4.1.3. Ensaio de Lixívia e Solubilização

Foram realizados testes de lixívia e solubilização no resíduo para assim obter sua classificação segundo a NBR 10004. Os testes foram realizados no Instituto de Pesquisa Ambiental e Tecnológica – IPAT, seguindo as normas: NBR10004, NBR 10005 e NBR 10006.

4.1.3.1. Teste de Lixívia

Este teste foi realizado em 100 g de amostra “in natura”, de acordo com as condições exigidas pela norma NBR 10005, tendo como pH inicial 7,7 e final 5,1. Foram adicionados 300 mL de água deionizada e 100 mL de ácido acético para controle do pH. A solução obtida do contato entre o resíduo e o líquido adicionado, sobre agitação durante 24 horas, constituiu o lixiviado, o qual foi submetido a análise química para verificação da periculosidade do resíduo. Para classificação do resíduo foi utilizada a listagem nº 7 contida na NBR 10004. Os resultados são apresentados na Tabela 4.3, onde é possível observar que nenhum parâmetro analisado excedeu o limite máximo permitido pela norma, constatando que o resíduo não é considerado de classe I – perigoso.

Tabela 4.3 – Resultado do teste de lixiviação conforme NBR 10005.

Parâmetros	Concentração	Limite máximo permitido no extrato (mg/l)	Mínimo detectável	Método analítico
Cádmio (mg/l)	0,05	0,50	0,01	EAA
Chumbo (mg/l)	ND	5,00	0,05	EAA
Cromo (mg/l)	2,73	5,00	0,02	EAA

ND = Não Detectado

4.1.3.2. Ensaio de Solubilização

O teste de solubilização foi conduzido conforme a NBR 10006, no IPAT-UNESC. Esta norma é utilizada para diferenciar resíduos da classe II e III. O teste foi realizado em 250 g de resíduo seco com adição de 1000 mL de água deionizada sobre agitação durante 5 minutos e subsequente repouso por 7 dias. A solução obtida foi filtrada e submetida à análise química. A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos neste teste. Estes foram comparados a listagem nº 8 contida na NBR 10004 e apresentaram 5 parâmetros acima do limite máximo permitido, classificando o resíduo como classe II.

Tabela 4.4 - Resultado de teste de solubilização conforme NBR 10006.

Parâmetros	Concentração	Limite máximo permitido no extrato (mg/L)	Mínimo detectável	Método analítico
Cloretos (mg/L)	368,00	250,00	1,00	Argentométrico
Cianetos (mg/L)	11,60	0,10	0,05	ECP
Alumínio (mg/L)	ND	0,20	0,10	EAA
Chumbo (mg/L)	0,26	0,05	0,01	EAA
Cobre (mg/L)	138,00	1,00	0,01	EAA
Cromo (mg/L)	0,11	0,05	0,02	EAA
Ferro (mg/L)	0,23	0,30	0,02	EAA
Manganês (mg/L)	0,07	0,10	0,01	EAA
Zinco (mg/L)	0,25	5,00	0,01	EAA

ND = Não Detectado

4.1.4. Umidade a 105°C

A umidade do lodo foi determinada utilizando a metodologia conforme indicada no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995) na temperatura de 105°C. Após determinação da umidade o lodo foi submetido à secagem em estufa, com circulação de ar forçada, a 105°C por 2 horas.

4.1.5. pH

O pH foi medido potenciometricamente usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. Foram pesados 10 g do resíduo e diluídos em 50 mL de água destilada, previamente fervida. O potenciômetro (Quimis 400.A de bancada) foi calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0, conforme indicado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995).

4.1.6. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

O equipamento utilizado para o estudo do comportamento térmico do lodo através de ATD foi um STA Netzsch, modelo 409 C. Ambos cadinhos utilizados, porta amostra e de referência, foram de alumina, sendo o ensaio realizado em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10°C/min, no intervalo de temperatura de 20 a 1400°C.

4.1.7. Difração de Raios-X

O lodo seco foi submetido à análise de Difração de Raios-X para verificação da presença de fases cristalinas. O equipamento utilizado foi um difrâmetro Philips, Modelo Xpert, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30 mA.

Para a caracterização dos materiais, as amostras em pó, com granulometria inferior a 35 μm , foram compactadas em um porta amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação, de modo a minimizar efeitos de orientação preferencial. As condições de análise foram: passo de $0,02^\circ$, tempo de passo de 1 segundo e intervalo de medida, em 2θ de 5 a 80° . Para identificação das fases presentes, utilizou-se o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

4.2. Preparação do Resíduo para Incorporação

4.2.1. Moagem

Após secagem o resíduo foi submetido ao processo de moagem a seco em moinho de bolas com revestimento de porcelana. Foram realizados testes para determinação do tempo de moagem ideal, sendo este 20 minutos, tendo como parâmetro 10% resíduo em peneira de 32 mesh (0,5 mm). O segundo processo de moagem a seco foi realizado em um moinho de alta rotação da marca Servitech modelo CT 242, com esferas de alta alumina de aproximadamente 10 mm de diâmetro, sendo o tempo de ideal de moagem 15 minutos, tendo como parâmetro menos de 8% de resíduo na peneira de 325 mesh. Segundo Stefani (1998) é necessário este controle para evitar partículas de tamanho superior a 50 μm , pois isto favoreceria a aglomeração das partículas e dificultaria as reações.

4.2.2. Calcinação a 520°C

O resíduo foi calcinado a 520°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em forno mufla, com base na análise de ATD/TG, descrito do item 4.1.5, visando eliminar material orgânico provavelmente presente no resíduo. Abreu et al (2002) cita que este tratamento deve ser realizado para obter uma mistura mais

adequada para escolha da formulação do pigmento que será desenvolvido. Objetivando planejar a formulação do pigmento, foi realizada a análise química elementar por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultado da análise quantitativa do resíduo tratado a 520°C.

Elemento	Porcentagem (%) em massa
Fe	26,68
Zn	10,91
Cr	4,21
Ni	5,57

4.3. Obtenção do Pigmento Cerâmico

4.3.1. Matérias-Primas de Partida

As matérias-primas utilizadas na formulação, juntamente com o lodo foram: óxido de cromo (Merck), óxido de ferro (Merck) e óxido de zinco (Merck).

Em todas as matérias-primas foram feitas análises de Difração de Raios-X, cujos parâmetros foram apresentados no item 4.1.6.

O lodo galvânico é constituído de uma ampla mistura de metais, tais como Fe, Cr, Zn e Ni, como elementos majoritários e Al, Si, S, Cl, Ca, Cu, Na, como elementos minoritários. Em relação às matérias-primas, a literatura cita como sendo os óxidos destes elementos majoritários os precursores de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Cr e Zn.

Uma série de testes foi realizada em relação à otimização composicional da mistura. Foram preparadas misturas com diferentes porcentagens de óxido de ferro, cromo e zinco. A escolha da composição foi feita pela comparação das cores dos

pigmentos obtidos com o comercial e fatores econômicos. A Tabela 4.6 apresenta as diferentes misturas preparadas.

Tabela 4.6 – Testes preliminares das composições dos pigmentos.

%	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	Mistura 5
Cr_2O_3	50	45	40	30	33,3
Fe_2O_3	30	30	30	35	33,3
ZnO	20	25	30	35	33,4

4.3.2. Estudo da Formulação

Através de estudos preliminares e tendo como base um pigmento comercial (PC), foi escolhida a seguinte formulação para os precursores dos pigmentos: Fe_2O_3 = 33,3%, ZnO = 33,4% e Cr_2O_3 = 33,3%, como mostra a Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Dados e formulação dos precursores do pigmento.

Elemento	Precursor	Fonte	Formulação % (em peso)
Fe	Fe_2O_3	Merck	33,3
Cr	Cr_2O_3	Merck	33,3
Zn	ZnO	Merck	33,4

As formulações foram misturadas em um misturador em “Y” durante 20 minutos com uma rotação de 40 rpm.

4.3.3. Calcinação do Pigmento

Os pigmentos cerâmicos foram produzidos via processo cerâmico de misturas de óxidos. As misturas foram calcinadas a 1200° C com patamar de 2, 4 e 6 horas e taxa de aquecimento de 10°C/mim. As calcinações foram realizadas em cadinhos de alta alumina. Para realização das calcinações utilizou-se um forno elétrico tipo

Bottom Loading (Shally), com limite de temperatura máxima em 1700°C. O ciclo de calcinação é apresentado na Figura 4.2, onde x é o tempo de aquecimento mais o tempo de patamar.

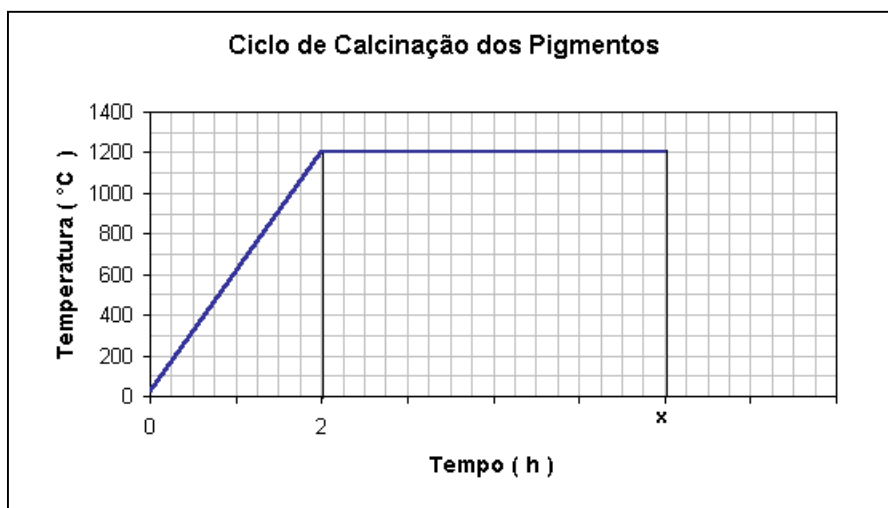


Figura 4.2 – Representação do ciclo de calcinação dos pigmentos.

Para a identificação das amostras de pigmentos foram adotados os dados apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Identificação das amostras dos pigmentos obtidos.

PR (%) \ TPC (h)	0	5	10	20
2	2 – 0	2 – 5	2 - 10	2 - 20
4	4 – 0	4 – 5	4 - 10	4 - 20
6	6 – 0	6 – 5	6 - 10	6 - 20

TPC = Tempo de Patamar de Calcinação
PR = Porcentagem de resíduo em peso

4.3.4. Caracterização dos Pigmentos

4.3.4.1. Distribuição do Tamanho de Partícula

Para análise da Distribuição do Tamanho de Partículas foi utilizado um difratômetro a laser da marca Sympatec Helos, modelo C260, com faixa de operação entre 0,1 e 175 μm .

As amostras foram preparadas na forma de suspensão (amostra + água + defloculante), com 10% em massa do teor de sólidos e defloculante (poli-meta-acrilato de sódio), submetida à agitação para completa desaglomeração das partículas. A suspensão é então inserida no equipamento onde é realizada a leitura da Distribuição do Tamanho de Partícula (DTP).

4.3.4.2. Difração de Raios-X

Os pigmentos obtidos foram submetidos a testes de DRX com os mesmos procedimentos adotados no item 4.1.7, para observação da formação de fases. Também foram adotados passo de $0,02^\circ$, tempo de passo de 1s e intervalo de medida, em 2θ de 5 a 80° .

4.3.4.3. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

Os pigmentos obtidos foram caracterizados através de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica com o objetivo de verificar sua estabilidade térmica e comportamento durante o aquecimento. A metodologia adotada é descrita no item 4.1.6.

4.3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para o estudo da morfologia dos pigmentos por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura utilizou-se um microscópio Philips, Modelo XL 30 com filamento de tungstênio, acoplado com uma microsonda de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED).

Como não são condutores, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para a realização do ensaio.

Esta técnica permite o fornecimento de informações sobre a forma superficial e distribuição do tamanho das partículas.

4.3.4.5. Testes Colorimétricos

Para realização dos testes colorimétricos os pigmentos foram aplicados em substratos cerâmicos (peça cerâmica não queimada) na empresa Colorminas Colorifício e Mineração.

As amostras de pigmentos foram homogeneizadas com agitador mecânico até completa dispersão das partículas no esmalte. A mistura de esmalte e pigmento foi aplicada com auxílio de um binil sobre o substrato cerâmico, com dimensões de 15cm x 20 cm, recoberto com engobe branco.

Após a aplicação os substratos cerâmicos foram queimados em forno industrial cerâmico, na temperatura de 1175°C durante um ciclo de 30 minutos.

Os testes de colorimetria foram realizados no colorímetro Handy Colorimeter – Ihac – 20 Modelo Rading DC 1.5 V x4 IHARA Eletronic, na empresa Ceusa Revestimentos Cerâmicos. Foram realizadas medidas em 5 regiões diferentes de cada peça, obtendo a média das três coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , b^*) de cada peça.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Resíduo

Através da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), foi possível somente uma análise semiquantitativa. Portanto, tornou-se necessário recorrer à análise de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) para a quantificação dos elementos químicos majoritários, sendo possível desta forma conhecer a composição do lodo necessária para que este pudesse ser incorporado na produção do pigmento inorgânico em questão.

Por meio da realização dos testes de lixívia e solubilização, descritos no item 4.1.3, o lodo foi classificado como sendo de classe II - não inerte. Segundo a NBR 10004 é necessário um tratamento especial quanto à disposição deste resíduo

A determinação da umidade do resíduo, descrita no item 4.1.4, indica que o resíduo perdeu cerca de 30,35 % de seu peso durante o processo de secagem.

Por ser originário do processo de precipitação de metais pesados o lodo deve apresentar um pH básico (Vigore et al, 2000). O resultado do teste realizado, seguindo a metodologia demonstrada no item 4.1.4, apresenta um pH igual a 8,3, onde podemos concluir que os metais presentes no lodo podem apresentar-se na forma de hidróxidos.

Em relação à Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do resíduo, através da Figura 5.1 podemos observar que ocorreu um pico endotérmico a aproximadamente 107°C, com a perda de massa de 4,35%, relacionado à perda de H₂O do resíduo. O pico exotérmico a 350°C e perda de massa de 19,48%, provavelmente está relacionado à perda de matéria orgânica com liberação de H₂O e CO₂. Próximo a 520°C ocorre uma diminuição da perda de peso do lodo, provavelmente porque grande parte na matéria orgânica foi transformada em CO₂ e H₂O. Por esta razão o tratamento do lodo foi realizado à temperatura de 520°C.

Entre 550°C e 1200°C ocorre uma perda de massa de 5,61%, provavelmente pela liberação de H_2O , CO_2 e SO_x . Espinhosa et al (2001), em seus estudos do comportamento térmico de lodos galvânicos, também observaram que neste intervalo de temperatura são liberados H_2O , no intervalo de 500 a 1200°C, CO_2 no intervalo de 500 a 750°C e SO_x próximo a 1000°C.

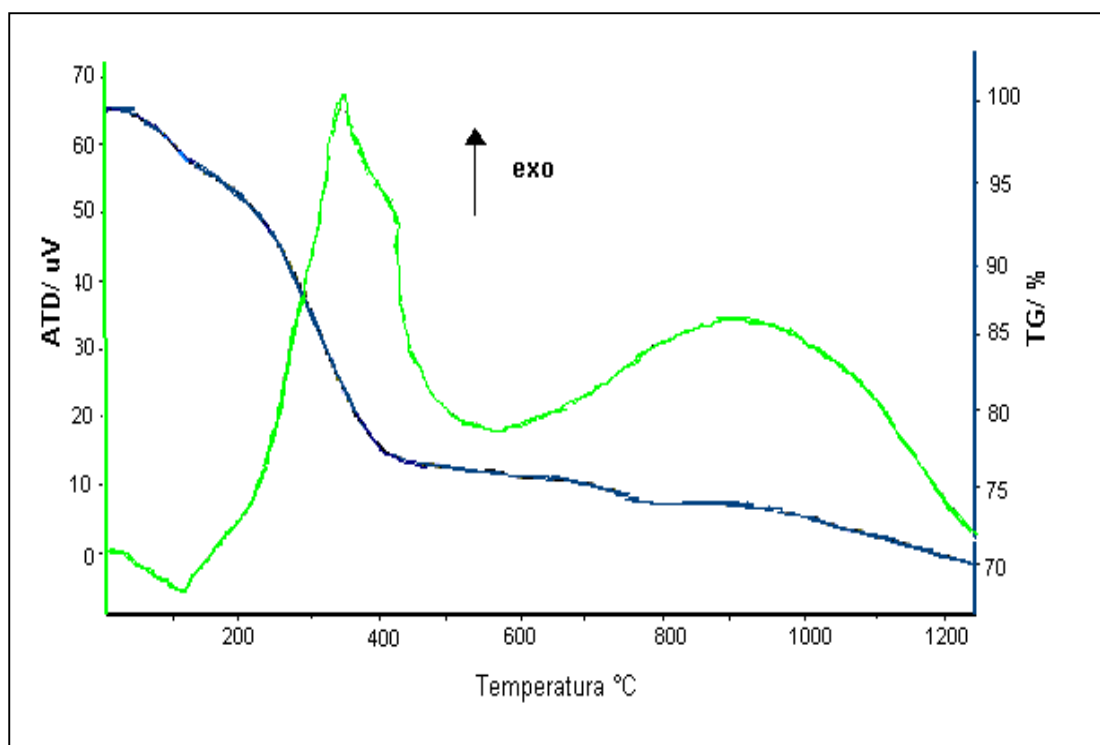


Figura 5.1 – Resultado da Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do resíduo seco.

A Figura 5.2 apresenta o gráfico da análise de ATD e TG do lodo calcinado a 520°C. No lodo calcinado a 520°C, a Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG), apresentou um pico endotérmico relativo à saída de água, com uma perda de massa de 2,34%. A 285°C ocorreu um pico endotérmico, possivelmente devido liberação da H_2O absorvida, acompanhado de uma perda de massa de 0,16%. A 574,5°C ocorreu um pico endotérmico com uma perda de massa 1,01% provavelmente pela desidroxilação de hidróxidos. Entre 800 e 1190°C ocorreu uma perda de massa de 5,50%, possivelmente devido à liberação de SO_x e H_2O , comparados com os estudos de Espinhosa et al (2001).

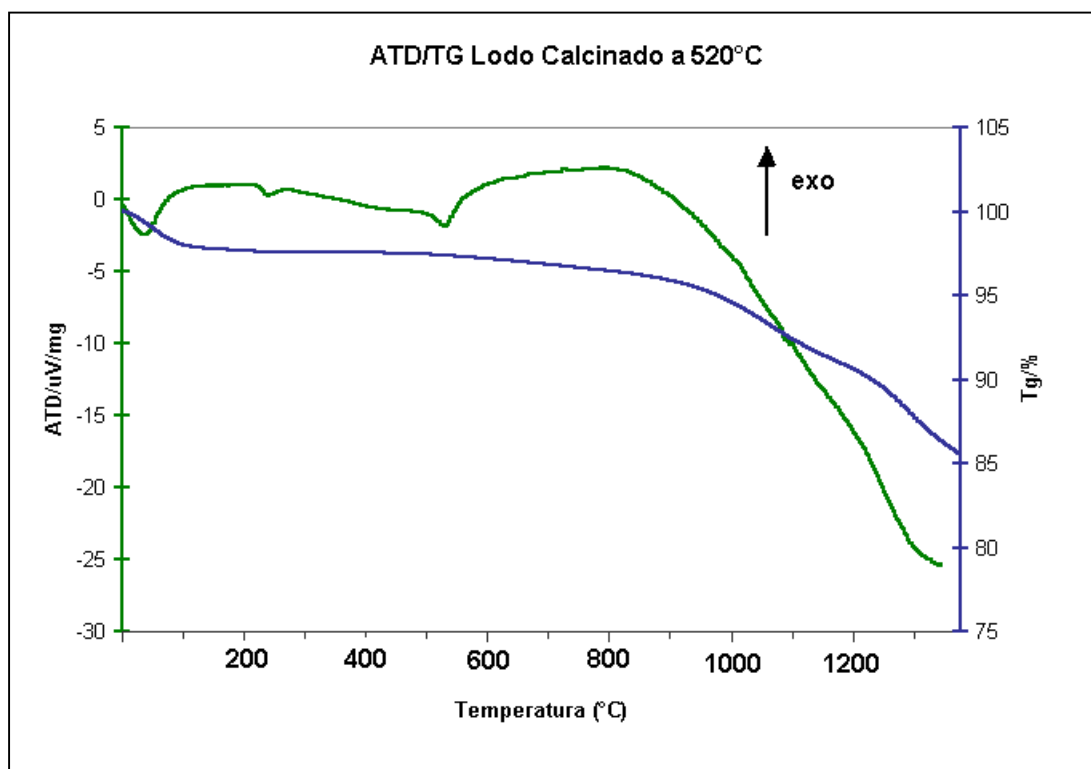


Figura 5.2 - Resultado da Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do resíduo calcinado a 520°C.

Por meio da caracterização das matérias-primas podemos observar que o resíduo apresenta baixo grau de cristalização, como mostra a Figura 5.3. Os óxidos precursores apresentam estruturas cristalinas bem definidas.

As figuras 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam os difratogramas dos óxidos precursores do pigmento. O óxido de ferro está na forma de hematita, Fe_2O_3 (JCPDS - 240072), o óxido de zinco, ZnO (JCPDS - 361451), e o óxido de cromo Cr_2O_3 (JCPDS - 060504).

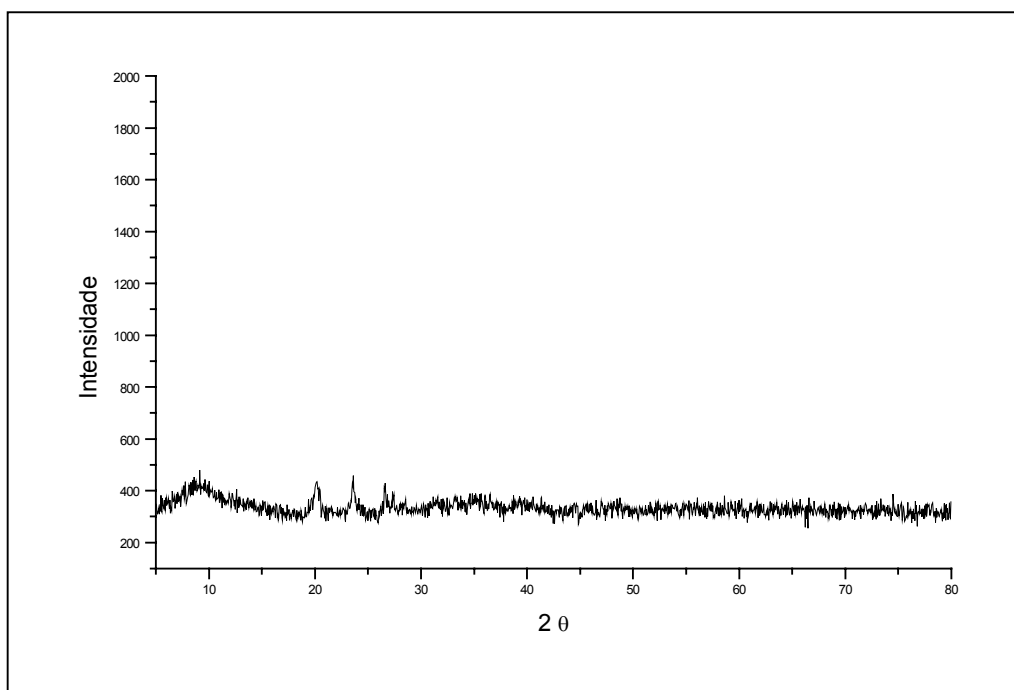


Figura 5.3 – Difratoograma do resíduo seco a 105°C.

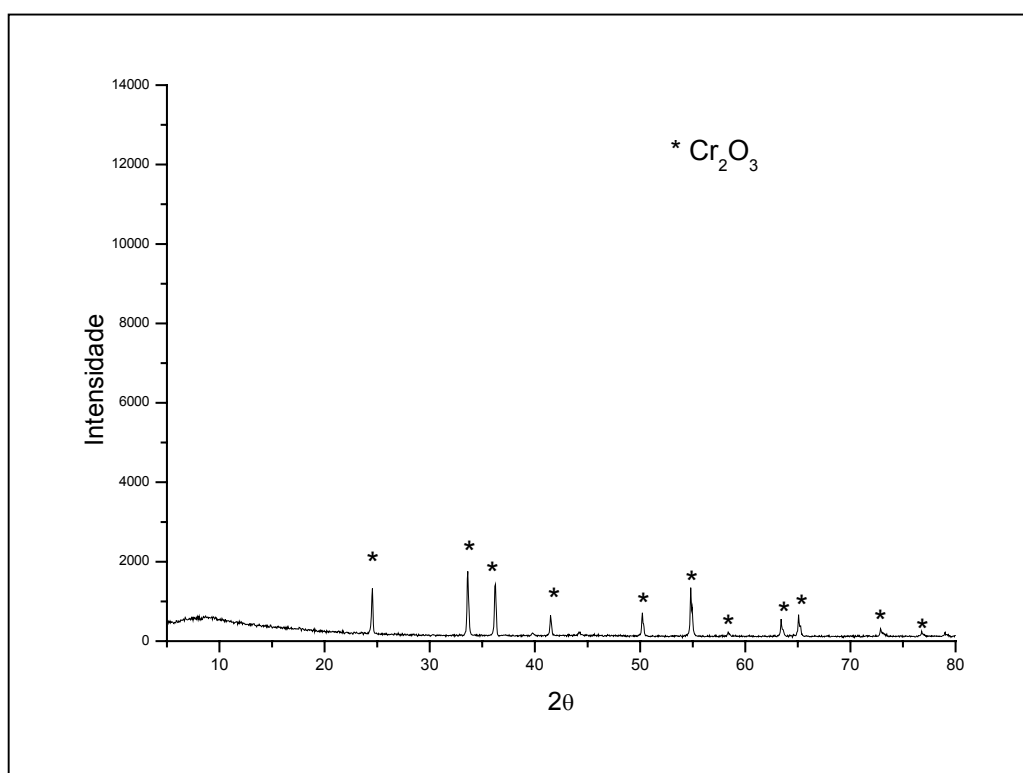


Figura 5.4 – Difratoograma do óxido de cromo (JCPDS - 060504).

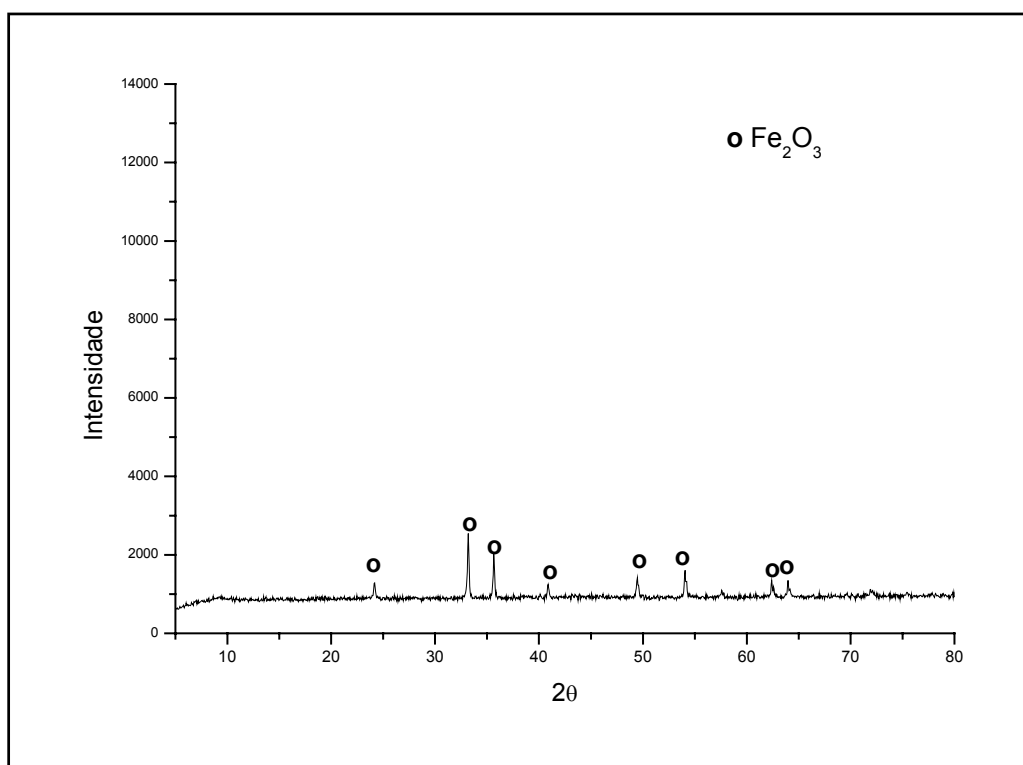


Figura 5.5 – Difratoograma do óxido de ferro (JCPDS – 240072).

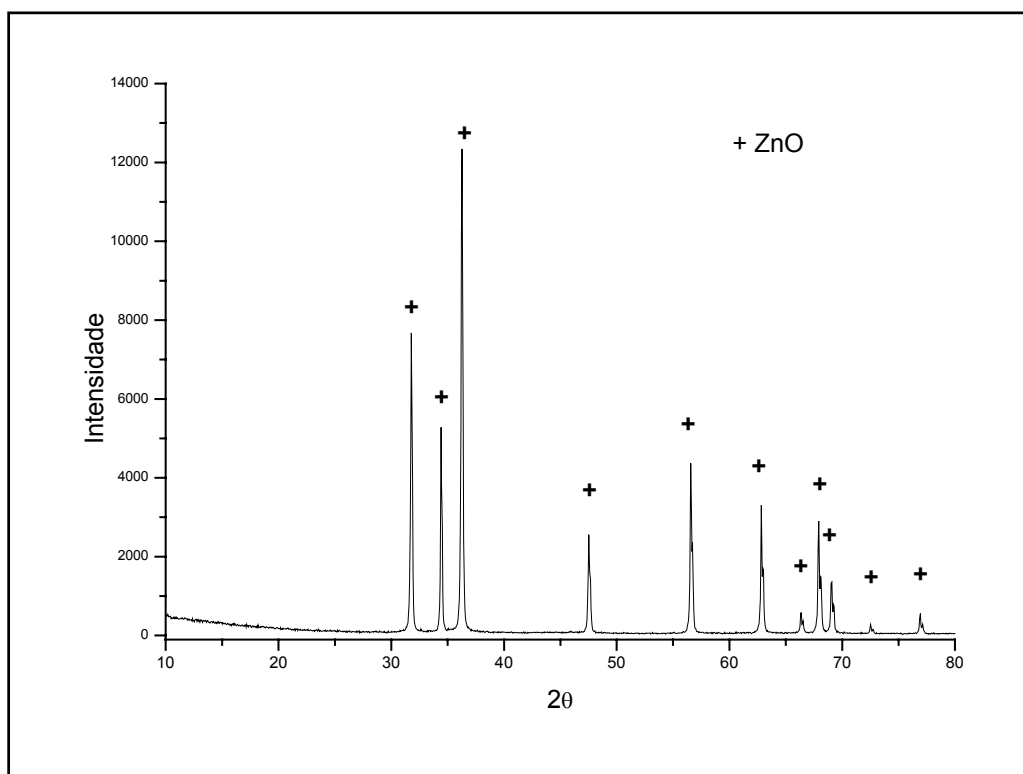


Figura 5.6 – Difratoograma do óxido de zinco (JCPDS – 361451).

5.2. Caracterização do Pigmento

Todos os pigmentos calcinados apresentaram comportamento semelhante ao pigmento comercial em relação à dispersão no esmalte e não influenciaram a viscosidade do esmalte, obtendo uma molhabilidade adequada durante a aplicação na peça cerâmica.

5.2.1. Distribuição do Tamanho de Partícula

Segundo Bondioli (1998), para a maior parte das aplicações comerciais os pigmentos devem apresentar partículas com dimensões entre 0,1 e 10 μm . Abaixo de 0,1 μm as partículas podem se solubilizar perdendo suas propriedades.

A Figura 5.7 apresenta os resultados obtidos da análise de Distribuição do Tamanho de Partícula dos pigmentos calcinados nos patamares e 2, 4 e 6 horas sem resíduo, dos pigmentos calcinados no patamar 6 horas com resíduo e do pigmento comercial (PC). É possível observar que todos os pigmentos apresentam dimensões inferiores 6,5 μm e não apresentam diferenças significativas que possam considerar a variação de tonalidade resultado da diferença entre as dimensões das partículas de cada pigmento.

A Tabela 5.1 apresenta a Área Superficial Específica (ASE) e o Tamanho Médio das Partículas (TMP) dos pigmentos obtidos e do pigmento comercial (PC). O TMP corresponde ao valor onde abaixo deste 50% das partículas encontram-se. Todos os pigmentos obtidos apresentam ASE e TMP da mesma ordem do pigmento comercial.

Tabela 5.1 - Resultados da Área Superficial Específica (ASE) e do Tamanho Médio das partículas (TMP).

Pigmentos	PC	2-0	4-0	6-0	6-5	6-10	6-20
TMP	1,73	2,52	1,32	1,48	1,59	1,46	1,20
ASE (m^2/cm^3)	420	323	506	467	445	475	544

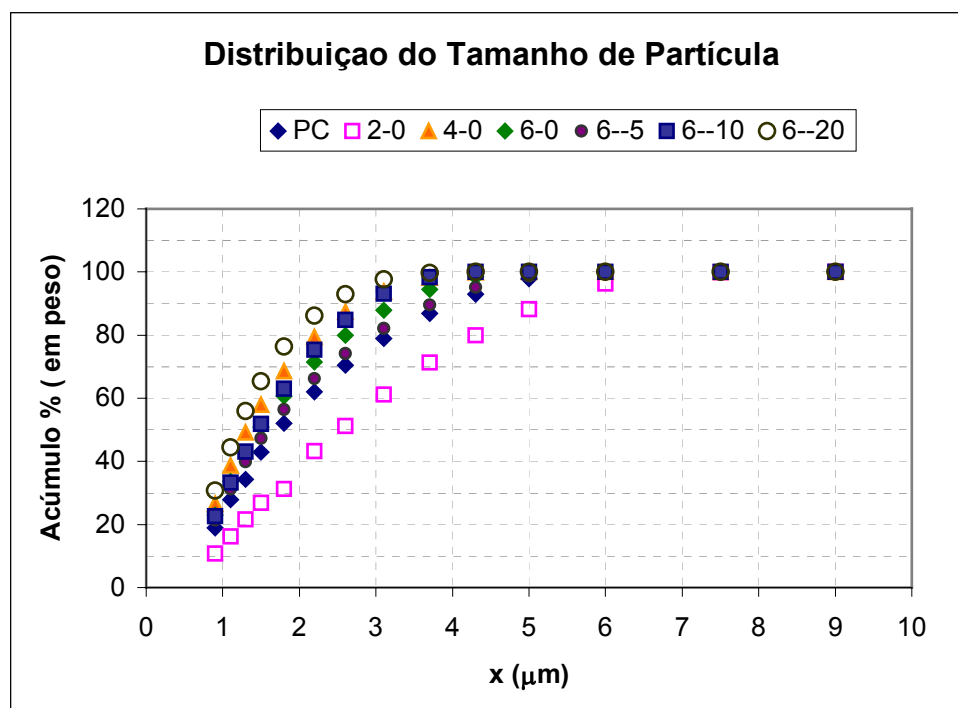


Figura 5.7 - Distribuição do Tamanho de Partículas dos pigmentos: PC, 2-0, 4-0, 6-0, 6-5, 6-10 e 6-20.

5.2.2. Análise de Difração de Raios-X

Um pigmento comercial, a base Fe, Cr e Zn, foi caracterizado juntamente com todos os pigmentos obtidos no experimento, para a comparação de suas propriedades e avaliação de que maneira a presença de impurezas do resíduo as afeta.

Através na análise por Difração de Raios-x, realizada no pigmento comercial, foi possível observar que este apresenta fases cristalinas tipo espinélio, onde o ferro ocupa o lugar do cátion bivalente e o cromo do cátion trivalente na fase FeCr_2O_4 (JCPDS 340140). A fase ZnFeCrO_4 (JCPDS - 430554) apresenta o ferro e cromo na forma trivalente e o zinco bivalente. Bondioli et al (1998) classifica a fase ZnFeCrO_4 como sendo um espinélio marrom de ferro-zinco-cromo. A Figura 5.8 apresenta o difratograma do pigmento comercial.

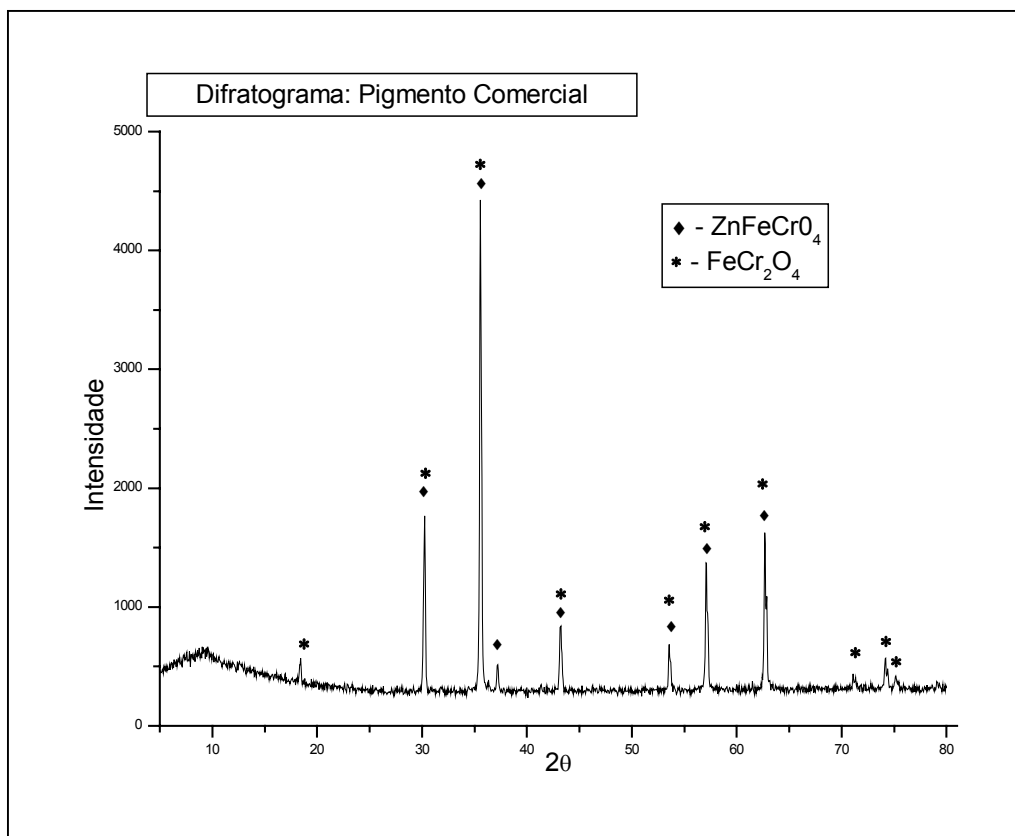


Figura 5.8 – Difratograma do pigmento comercial à base de Fe, Cr e Zn.

Objetivando estudar a influência do tempo de calcinação na formação dos complexos a 1220°C , foram realizadas calcinações dos pigmentos sem resíduo com ciclos de 4, 6 e 8 horas, com patamares de 2, 4 e 6 horas, respectivamente.

Nos difratogramas das amostras calcinadas com patamares 2, 4 e 6 horas, sem resíduo pode ser observada a formação de fases cristalinas espinélicas FeCr_2O_3 (JCPDS – 340140) e ZnCr_2O_3 (JCPDS – 221107), com o Fe e o Zn ocupando o lugar do cátion bivalente e o cromo o lugar do cátion trivalente. Nos ciclos com patamar 2 e 4 horas, foi observada a presença de hematita Fe_2O_3 (JCPDS – 391346). A presença de hematita foi confirmada pela existência de dois picos em $31,80^\circ$ e $33,17^\circ$ em 2θ . A hematita não é estável termicamente, pois segundo Spinelli (2002) pode reagir com o esmalte alterando a cor do vidro. A fase CrO (JCPDS – 060532) foi confirmada utilizando o banco de dados do programa Rietveld analisando os parâmetros de rede. No difratograma do pigmento 6-0 as fases CrO e Fe_2O_3 não estão presentes, comprovando a completa reação dos óxidos. As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 apresentam os difratogramas do ciclo de queima com patamares de 2, 4 e 6 horas, respectivamente.

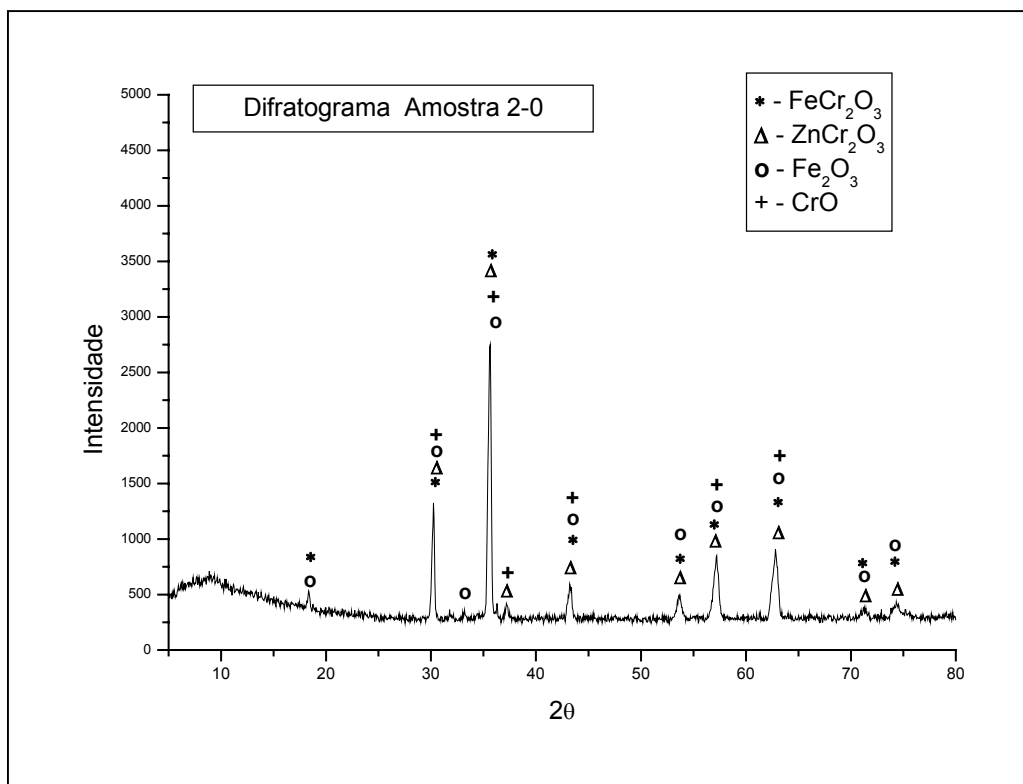


Figura 5.9 – Difratograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 2 horas sem resíduo (2-0).

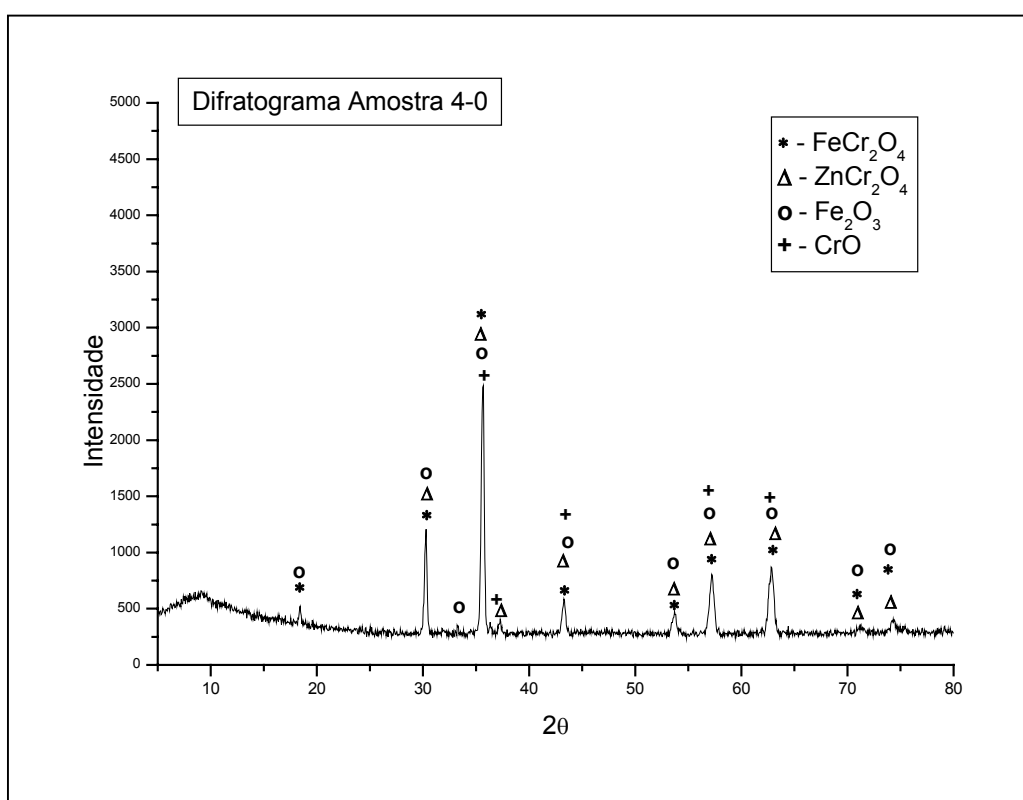


Figura 5.10 – Difratograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 4 horas sem resíduo (4-0).

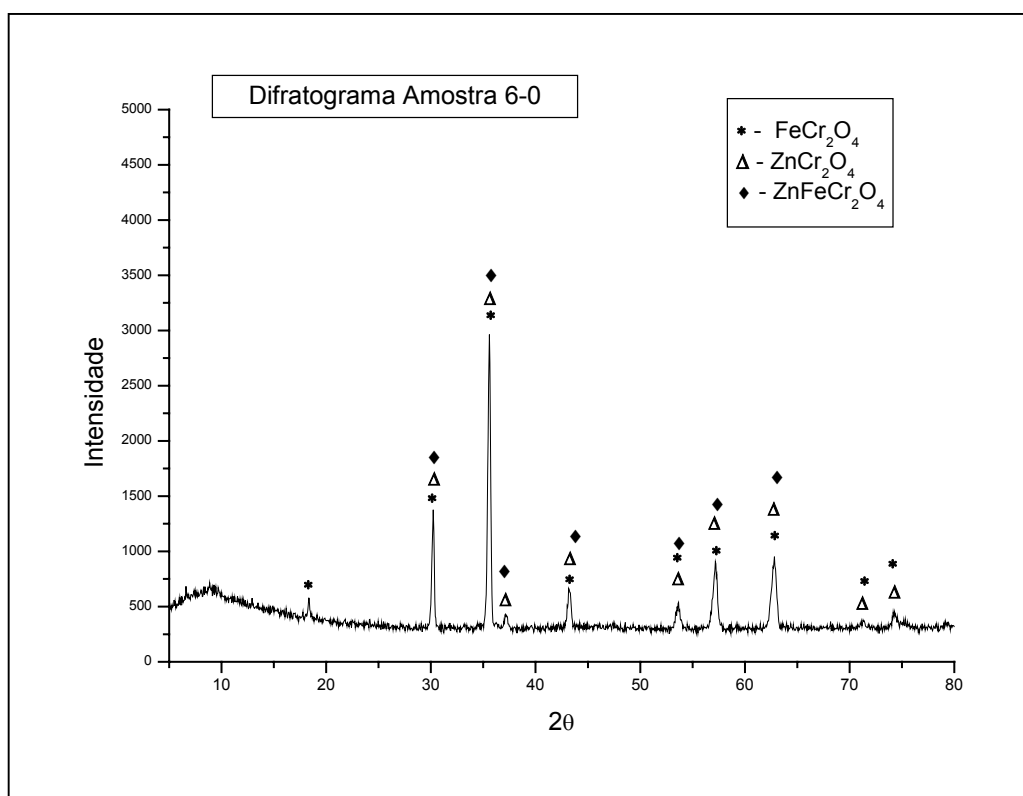


Figura 5.11 – Difratoograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 6 horas sem resíduo (6-0).

Por meio dos experimentos realizados foi selecionado o pigmento calcinado a 1200°C com patamar de 6 horas. Pois neste ciclo verificou-se a completa reação dos óxidos.

Nos estudos realizados com os pigmentos calcinados com 5%, 10% e 20% de resíduo, por um ciclo de 8 horas com 6 horas de patamar, foi verificado a presença da fase cristalina do tipo espinélio ZnFeCrO_4 (JCPDS - 430554) encontrada no pigmento comercial, além das fases presentes no pigmento calcinado no mesmo ciclo sem a presença de resíduo. A presença desta fase foi confirmada com a análise química do pigmento por EED e pelo banco de dados do programa Rietveld. Podemos concluir que o resíduo estimulou a formação da fase ZnFeCrO_4 . Aparentemente esta fase também influenciou a cor do pigmento. Os difratogramas do pigmento, calcinados no ciclo com patamar de 6 horas, com 5, 10 e 20% de resíduo são apresentados nas figuras 5.12, 5.13 e 5.14, respectivamente.

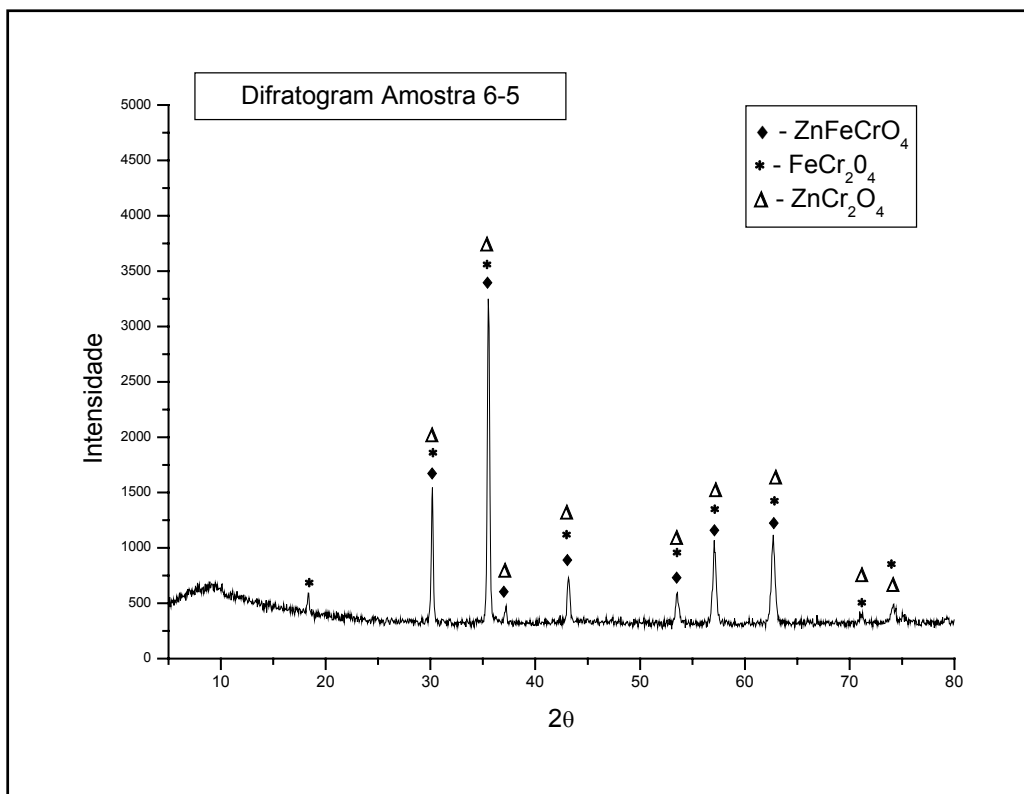


Figura 5.12 – Difratograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 6 horas com 5% de resíduo (6-5).

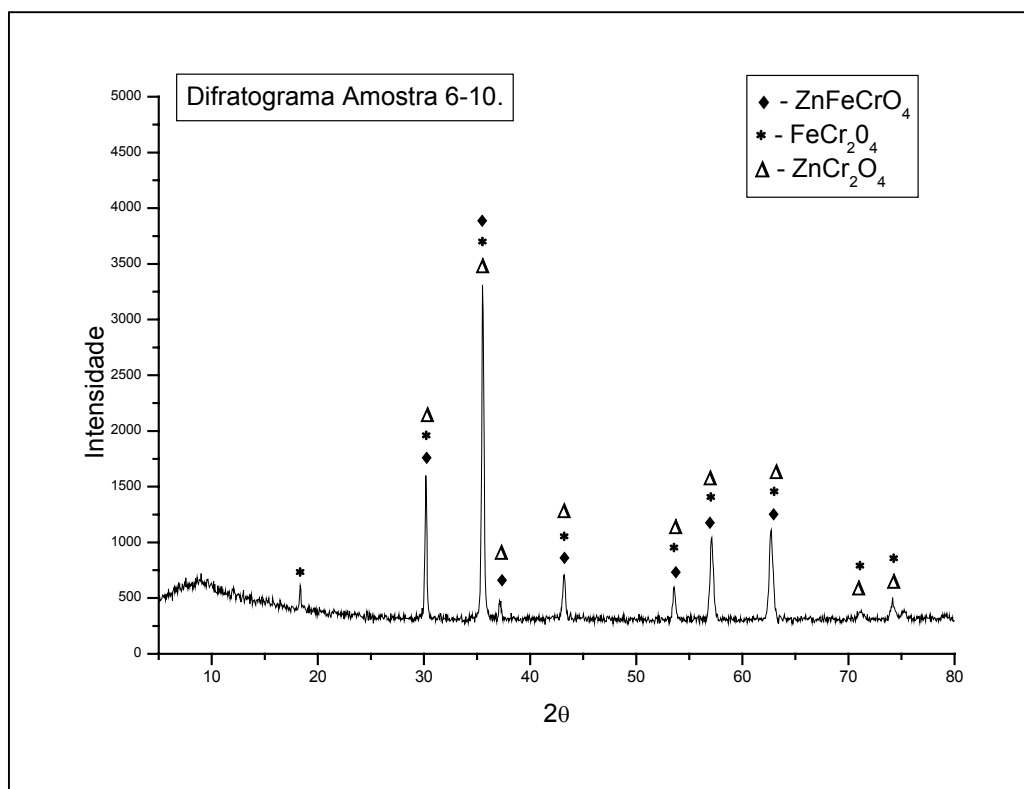


Figura 5.13 – Difratograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar 6 horas com 10% de resíduo (6-10).

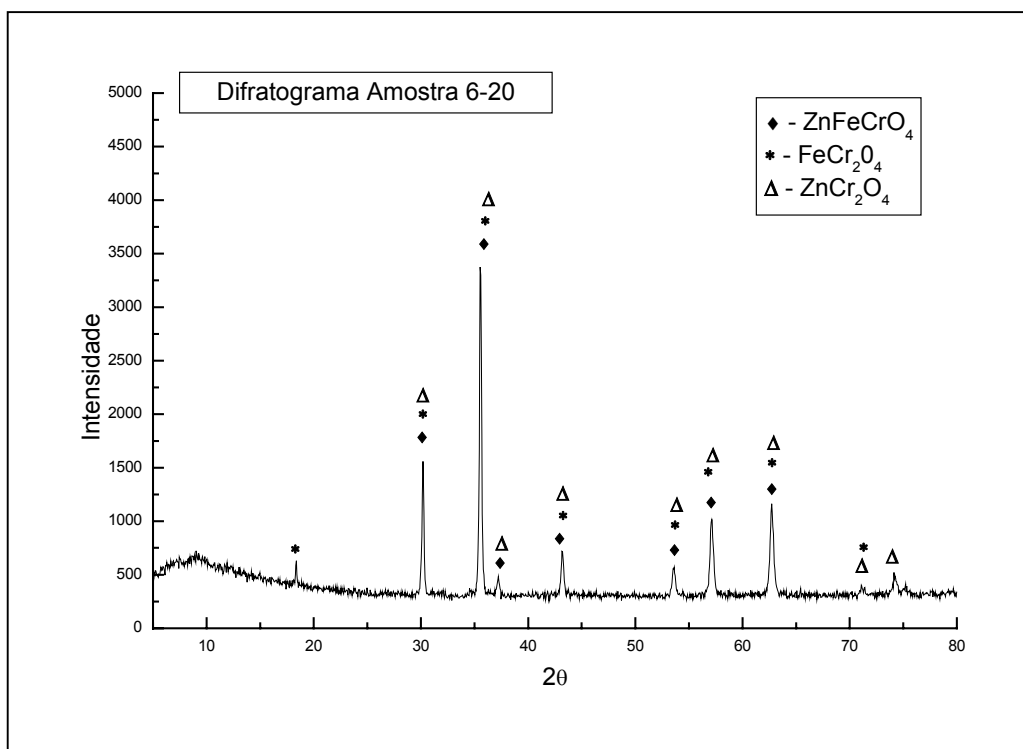


Figura 5.14 – Difratoograma do pigmento calcinado no ciclo com patamar 6 horas com 20% de resíduo (6-20).

5.2.3. Análise da Estabilidade Térmica dos Pigmentos

Após aplicação dos pigmentos nos substratos cerâmicos não foi observado nenhum defeito relacionado com o pigmento presente no vidrado. Isto pode evidenciar que o pigmento possui estabilidade térmica no ciclo de queima utilizado.

As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam o resultado das análises de ATD/TG do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 6 horas sem resíduo e com 20% de resíduo, respectivamente.

No pigmento sem resíduo é possível observar que ocorreu somente um pico endotérmico relativo a saída de água absorvida, com uma perda de massa de 0,51%. Entre 170°C e 1400°C, aproximadamente, houve uma perda de massa total de 0,77%. Este pigmento pode ser considerado termicamente estável na temperatura de utilização, de aproximadamente 1175°C.

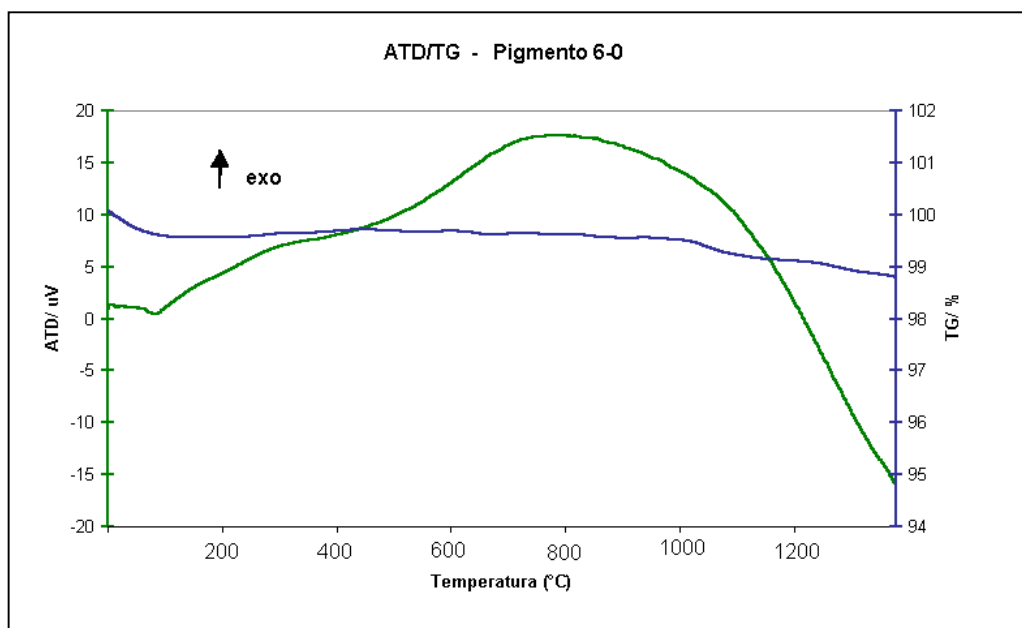


Figura 5.15 – Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do pigmento calcinado no ciclo com patamar de 6 horas sem resíduo (6-0).

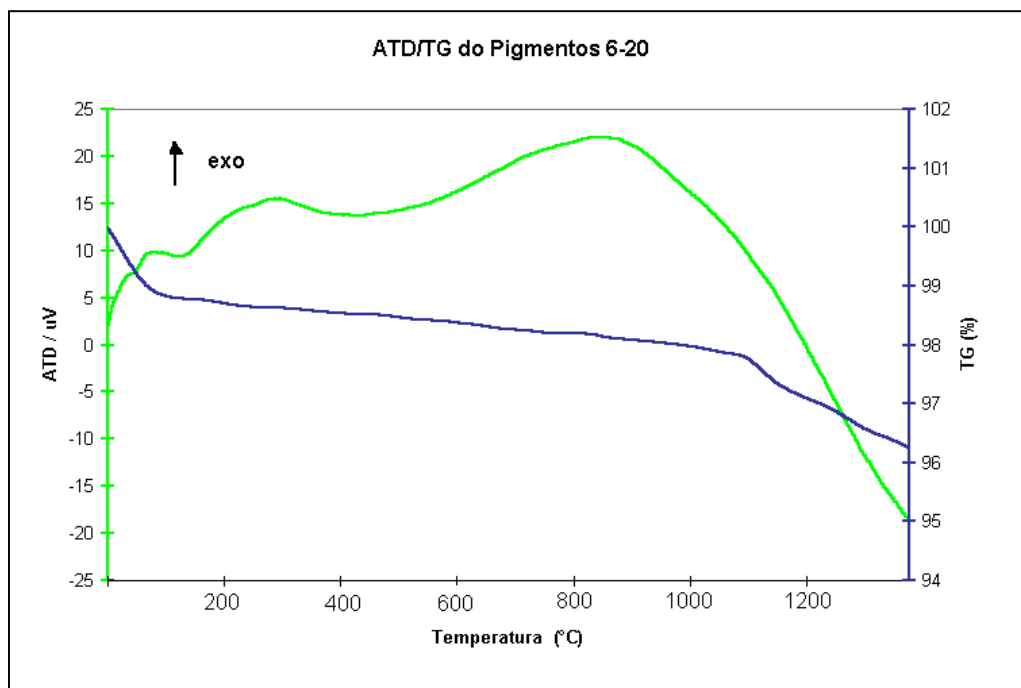


Figura 5.16 – Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do pigmento calcinado por 6 horas, com 20% de resíduo (6-20).

Com relação ao pigmento com 20% de resíduo, obtido em um ciclo com patamar de 6 horas, a análise Termogravimétrica (TG) apresenta uma perda de massa de 1,22% na temperatura aproximada de 150°C, devido à saída de água absorvida. Entre 150°C e 1080°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,93%. Entre 1080°C e 1400°C, ocorreu uma perda de massa de 1,62%. Comparando com os pigmentos sem resíduo, a incorporação de 20% do resíduo ocorreu uma leve diminuição da estabilidade térmica do pigmento, a partir de 1100°C, que não foi observada após aplicação do pigmento no substrato cerâmico.

5.2.4. Análise Morfológica das Partículas

Os pigmentos obtidos apresentam uma estrutura morfológica diferenciada do pigmento comercial. A Figura 5.17 apresenta as micrografias do pigmento comercial e a Figura 5.18 do pigmento sem resíduo calcinado a 1200°C com patamar de 6 horas.

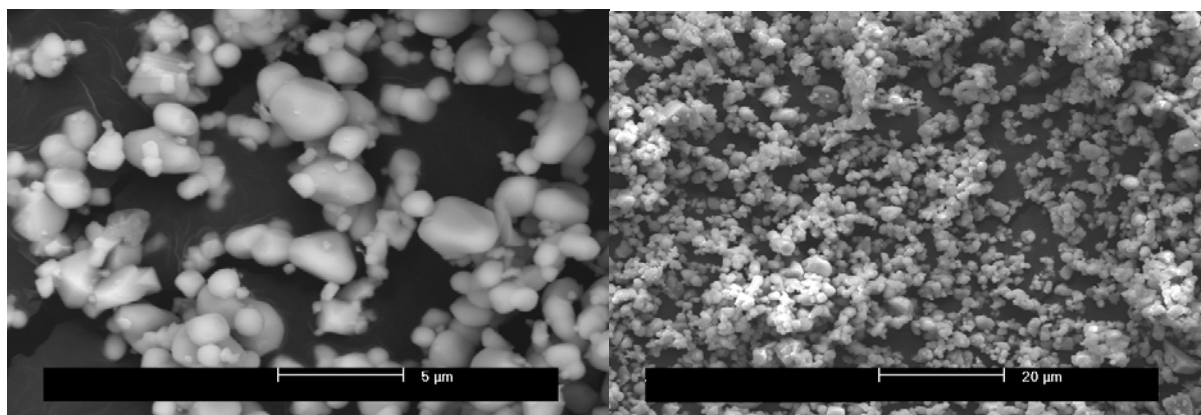


Figura 5.17 – Micrografias do pigmento comercial a base de Fe, Cr e Zn.

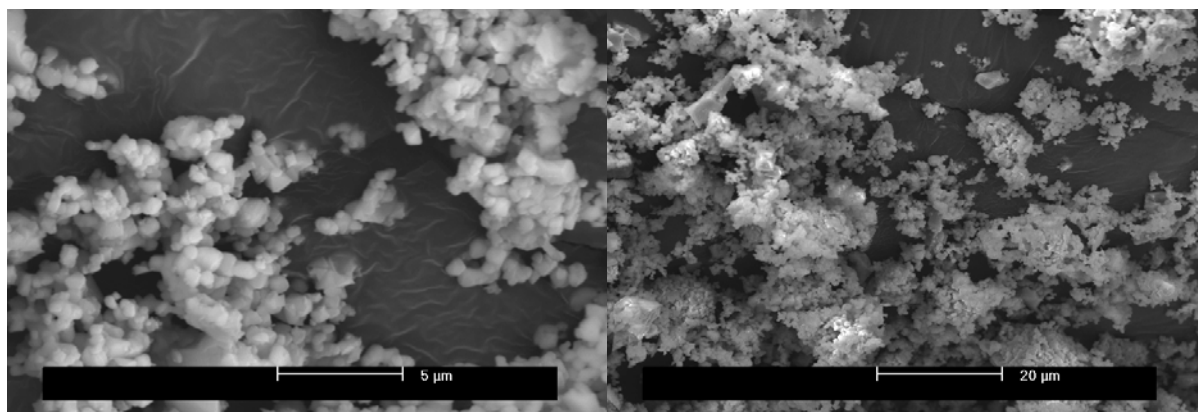


Figura 5.18 – Micrografias do pigmento 6-0.

O pigmento comercial apresenta uma estrutura tipicamente esférica, pode-se dizer que esta morfologia está relacionada ao processo de micronização que o pigmento é submetido. Os pigmentos calcinados obtiveram uma morfologia esfericamente irregular. Isto pode ser resultado do tipo de moagem que foram submetidos após a calcinação.

Comparando as micrografias dos pigmentos obtidos, com resíduo e sem a presença de resíduo, pode-se observar que a presença do resíduo não alterou a estrutura morfológica dos pigmentos e não induziu o nível de aglomeração das partículas. A Figura 5.19 apresenta a micrografia dos pigmentos calcinados no ciclo com patamar de 6 horas com 5% de resíduo e 20% de resíduo.

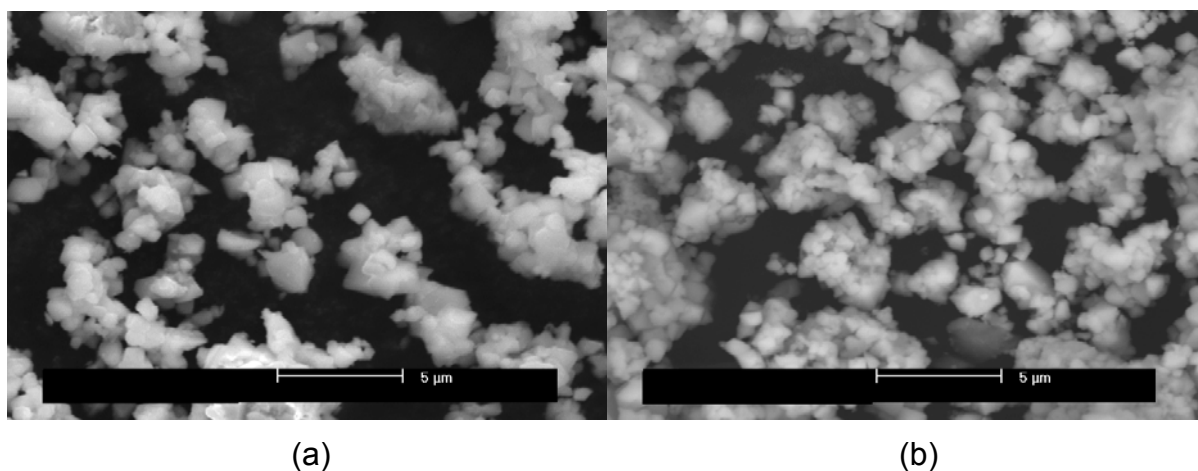


Figura 5.19 – Micrografias: (a) Pigmento 6-5 (b) Pigmento 6-20.

5.2.5. Testes Colorimétricos

Com aplicação dos pigmentos, descrita no item 4.2.4.5, em suportes cerâmicos e posterior tratamento térmico, pode-se avaliar a estabilidade e intensidade das cores das peças cerâmicas obtidas.

Todas as cores podem ser comparadas a partir dos valores cromáticos L^* , a^* , b^* , onde: L^* indica o grau de luminosidade, que numa escala de 0 a 100, representa a percurso do espaço cor, desde o preto ao branco e está relacionado com a intensidade de energia eletromagnética; a^* representa a variação entre o verde, valores negativos, ao vermelho, valores positivos; b^* representa a variação entre o azul, valores negativos, ao amarelo, valores positivos.

A Figura 5.20 apresenta os resultados das coordenadas cromáticas dos pigmentos sintetizados sem resíduo e do pigmento comercial.

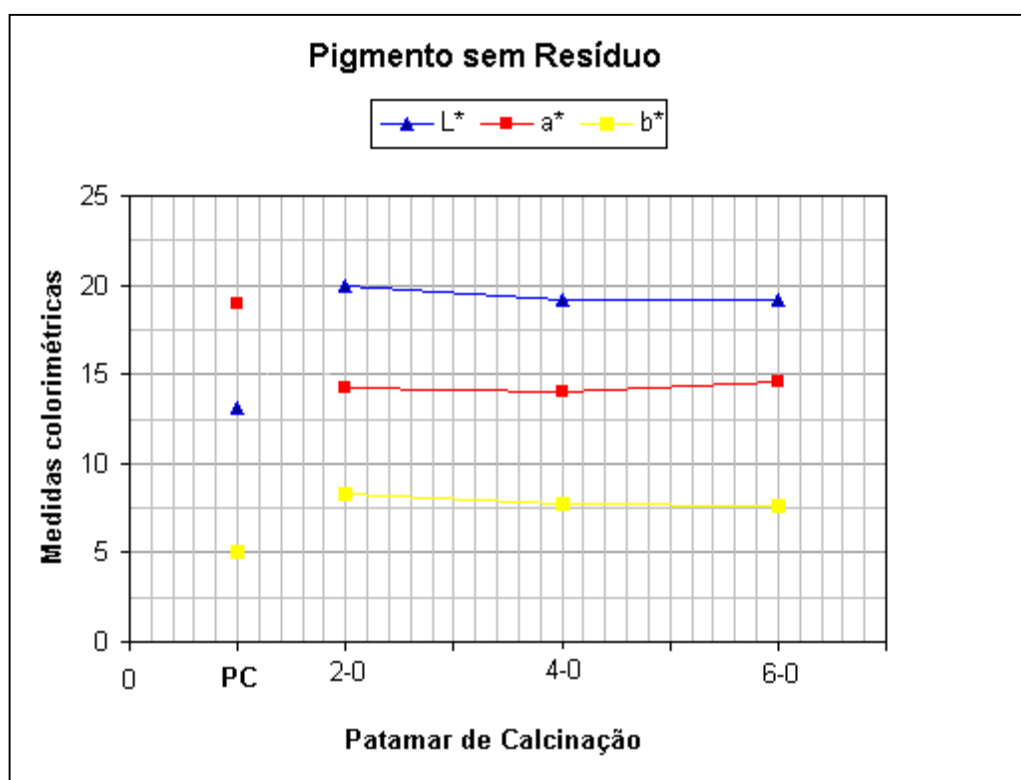


Figura 5.20 – Valores da coordenadas (L^* , a^* , b^*) dos pigmentos 2-0, 4-0, 6-0 e do pigmento comercial (PC).

Na Figura 5.21 são apresentados os resultados das coordenadas cromáticas dos pigmentos sintetizados no patamar 6 de horas e do pigmento comercial.

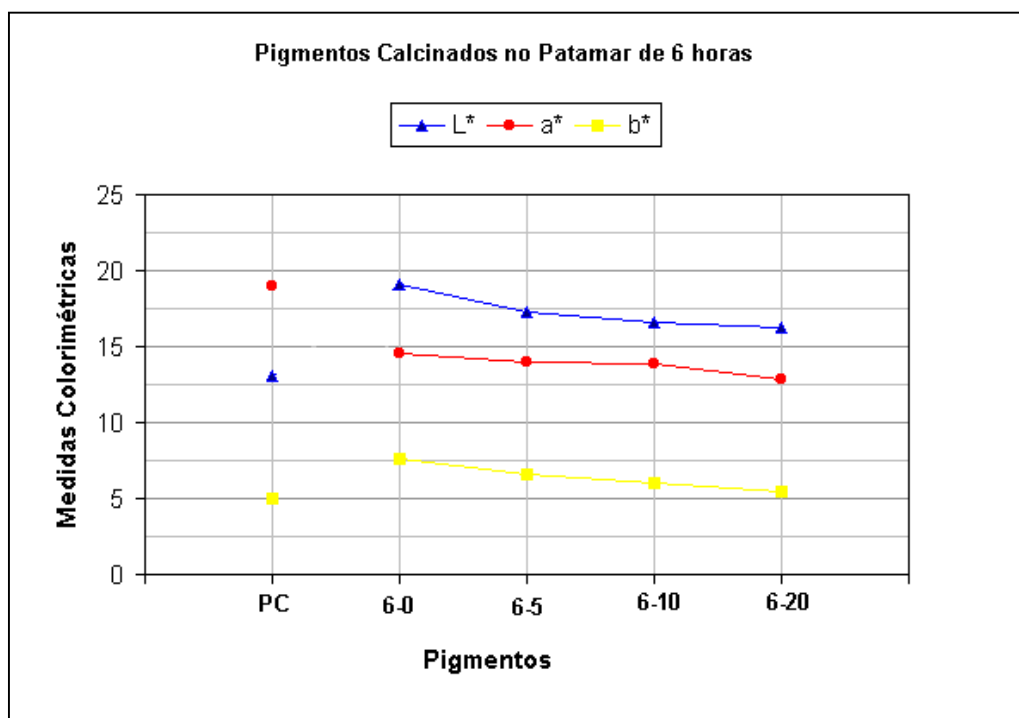


Figura 5.21 – Valores da coordenadas (L^* , a^* , b^*) dos pigmentos calcinados com resíduo no ciclo com patamar de 6 horas e do pigmento comercial.

A incorporação de resíduo na formulação do pigmento influenciou a luminosidade do vidrado, verificada pela redução dos valores de L^* , que corresponde à intensidade de energia eletromagnética refletida pelo objeto, neste caso a peça cerâmica. Quanto aos parâmetros a^* e b^* também foi verificada a redução de seus valores que corresponde a tonalidade da peça.

6. CONCLUSÕES

Os melhores resultados do pigmento com resíduo são obtidos em um ciclo total de 8 horas de calcinação, sendo 6 horas de patamar a 1200°C.

A cor desenvolvida pelo pigmento quando aplicado no esmalte sobre o substrato cerâmico está diretamente relacionada com a quantidade de resíduo adicionada na formulação do pigmento. A avaliação da cor deste pigmento pode servir como parâmetro para a quantidade de resíduo a ser adicionado na formulação.

A incorporação do resíduo para a formulação do pigmento não afetou diretamente o processo de moagem para obtenção da granulometria adequada visando a aplicação do pigmento no esmalte cerâmico.

Neste estudo os resultados obtidos permitem concluir que é possível incorporar até 20% de resíduo sólido galvânico na formulação de pigmentos inorgânicos a base de Fe, Cr e Zn, sem que as características e qualidades fundamentais do mesmo fossem alteradas.

Com a incorporação de resíduo de galvanoplastia foi obtido um pigmento marrom com boa dispersão do esmalte, adequada estabilidade térmica e distribuição granulométrica, quando comparado com o pigmento comercial formado pelos mesmos óxidos precursores.

7. SUGESTÕES

Dar ênfase ao estudo da formação de fases espinélicas a fim de estudar sua cinética de formação e de que forma a presença do resíduo na formulação do pigmento pode afetar sua formação.

Estudar a variação da composição do resíduo industrial ao longo do tempo para avaliação da necessidade de ajuste de composição para formulação de pigmentos inorgânicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, M. A.; TOFFOLI, S. M. Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais das Indústrias Automobilísticas e Siderúrgicas como Pigmento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., 2002, São Paulo. *Anais...* São Paulo: maio 2002. 1281-1292.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Resíduos sólidos: Classificação*, NBR10004. Rio de Janeiro, 1987. 63 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Lixiviação de Resíduos: Procedimento*, NBR 10005. Rio de Janeiro, 1987. 10p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Solubilização de Resíduos: Procedimento*, NBR10006. Rio de Janeiro, 1987. 2p.
- AMARAL, C. V. *Aplicação do protocolo de avaliação de resíduos solidificados aos lodos de galvanoplastia (metais cromo e zinco), incorporadas em matrizes de cimento Portland*. 2001. 95f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.
- AJMAL, M.; RAO, R. A.; SIDDIQUI, B. A. Studies on Removal and Recovery of Cr(VI) from electroplating wastes. *Water Research*, v.30, n. 6, p.1478-1482, june 1996.
- BILLMEYER, F. W. *Principles of color technology*. 2.ed. New York: JohnWiley Sons, 1981. 240p.
- BONDIOLI, F.; BARBIERE, L.; MANFREDINI, T. Grey Ceramic Pigment (Fe, Zn) Cr₂O₄ Obtained from Industrial Fly-Ash. *Tile & Brick*, v.16, n.4, p.246-248, aug. 2000.
- _____; FERRARI, A. M.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. Syntheses of Fe₂O₃/Silica Red Inorganic Inclusion Pigments for Ceramic Applications. *Materials Research Bulletin*, v. 33, n. 5, p. 723-729, may 1998.
- _____; MANFREDINI, OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. *Cerâmica Industrial*, v. 3, n. 4-6, p.13-17, jul./dez. 1998.
- BORGET, J. B. Influência da queima na variação de tonalidade de revestimentos cerâmicos. *Cerâmica industrial*, v.4, n.6, p. 47-49, jan./dez. 1999.
- CAMBUIM, K. B., et al. Síntese de pigmentos cerâmicos à base da fase espinélio de Zn₇Sb₂O₁₂ e da fase ilmenita de ZnSb₂O₆. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. *Anais...* São Paulo: 2000. p.101-112.

CASALI, G. P., et al. Utilização de Pigmentos de Dióxido de Titânio Dopados com Cromo e Manganês. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. *Anais...* São Paulo: 2001. p.701-711.

CAVA, S., et al. Sínteses de pigmentos cerâmicos a base de alumina por médio del método Pechini. In: Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, 7., 2002,. *Anais...* Castellón: 2002. p.205-207.

CHMIELEWSKI, A. G.; URBANSKI, T. S.; MIGDAL, W. Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy*, v.45, n.3, p.333-344, july 1997.

COELHO, C. C. S. R. *A questão ambiental dentro das indústrias de Santa Catarina: uma abordagem para o segmento industrial têxtil*. 1996. 210f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. *Resolução* 001/86 de 23 de janeiro de 1986. D.O.U. de 27 de fevereiro de 1986 – p.2549 e 2549.

COUTO, D. M. S. *Incorporação ode resíduos metalúrgicos em pastas de barro vermelho*. 2000. 110p.. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro, Aveiro.

ESPINHOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process. *Resources, Conservation and Recycling*, v.31,p.71-82, 2000.

ESPINHOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Thermal behavior of chromium electroplating sludge. *Waste management*, v.21, p.405-410. 2001.

ESTRELA, S. P. *Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina*. 1996. 181f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FERREIRA, D. M., CASTANHO, S. R. H. M. (2001) Incorporação de rejeitos sólidos galvânicos em vidros silicatos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. *Anais...* São Paulo: 2001. p.201-211.

FERGUSSON, J. E. *The heavy elements: chemistry enviromental impact and health effects*. 7 ed. Oxford: Pergamom Press, 1990. 614p.

GONZALVO, B. , et al. (Bi, R)₂O₃ (R: Nd, Sm and Dy) oxides as potential pigments. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 323, p. 372-375, 2001.

HEINE, G. *Industrial Inorganic Pigments*. 2.ed. New York: Wiley, 1998. 285p.

INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS, Disponível em:
<<http://europa.eu.int/scadplus/leg/pt>>. Acessado em: 12 de dezembro de 2001.

JANDOVÁ, J.; STEFANOVÁ, T.; NIEMCZYKOVÁ, R. Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges. *Hydrometallurgy*, v.57, n.1, p.77-84. Aug. 2000.

JCPDS (Powder Diffraction File Search Manual). International Center for Diffraction Data. Pennsylvania, U.S.A., 1981.

JHA, M. K.; KUMAR, V.; SINGH, R. J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, v.33, n.1, p.1-22, August 2001.

JOHN, V. M. *Reciclagem de resíduos na construção civil: contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento*. 2000. 102f.. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. *Manual of Mineralogy*. 21. ed. New York: J. Wiley, 1999. 681p.

KNIESS, C.T. *Utilização de cinzas pesadas de carvão mineral com adição de óxido de lítio na obtenção de materiais vitrocerâmicos*. 2000. 130p.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

LANGE, L. C., et al. A tecnologia de solidificação/estabilização aplicada ao tratamento de resíduos industriais. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.3, n.1, 1998.

LEGG, K. O., et al. The Replacement of electroplating. *Surface and Coatings Technology*, v.81, n.1, p.99-105, may 1996.

LUO, K. Q.; HUANG, Y. L. Intelligent decision support for waste minimization in electroplating plants. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, v.10, n.4, p.321-333, August 1997.

MANDICH, N. V. Practical Considerations in Bright and Hard Chromium Electroplating. *Metal Finishing*, v.89, n.11, p.46-50, November 2000.

MARQUES, L. M. L. *Co-processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer: aspectos do desempenho ambiental associados aos metais pesados*. 2000. 122f.. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

MASLENNIKOVA, G. N. Pigments of the spinel type. *Glass and Ceramics*, v.58, n.5, June 2001.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v.4, n. 6-1, p.11-18, jan/dez 1999.

MONRÓS, G., et al. Mecanismos de Síntesis de Pigmentos Heteromórficos. In: Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, 7., 2002., *Anais...* Castellón: 2002. p.61-75.

PESSERI, A. Considerações sobre a variação de tonalidades: problemas e oportunidades. *Cerâmica Industrial*, v.4, n. 6-1, p.7-10, jan/dez 1999.

PIGMENTOS CERÂMICOS. Disponível em:

<<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/pigmentos/>>. Acessado em: 09 de abril de 2002.

RAK, Z. S.; MALOLEPSZY, J.; DZIÓS, Z. Utilization of Chromium Wastes in the Ceramics Industry. *Tile & Brick*, v.7, n.3 ,p.159-160, 1991.

RAO, R. A. MOHAMNAD AJMAL. Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating. Wastes. *Water Research*, v. 30, n.6, p.1478-1482, June 1996.

RIBEIRO, L. D.; OLIVEIRA NETO, F. A. Técnicas de processamento mineral e práticas metalúrgicas aplicadas ao tratamento de resíduos sólidos industriais. *TECBAHIA Revista Baiana de Tecnologia*, v.13, n.3, p.12-18, set./dez. 1998.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J.C.C. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variações e otimização energética do processo, *Cerâmica industrial* , v.6, n.2, p.7-11, março/abril 2001.

ROJAS, J. R. M. *Proposta para padronização de um sistema de circuito operatório de galvanoplastia*. 1994. 113f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SALMÓRIA, G. V., et al. Processado de pigmentos cerâmicos por microondas. In: Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, 7., 2002., *Anais...* Castellón: 2002. p.63-70.

SANTOS, J. G.; TSUMEHURU, O. Pigmentos Cerâmicos Contendo TiO₂: Revisão Bibliográfica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. *Anais...* São Paulo: 2001. p.901-911.

SISINNO, C. L. S.(Org). *Resíduos Sólidos, Ambiente e Saúde: Uma Revisão Multidisciplinar*, , 1.ed.. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2000. 138p.

SPINELLI, A. *Síntese de pigmento cerâmico contendo óxido de ferro*. 2002. 75f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SPINELLI, A.; OLIVEIRA, A. P. N. Síntesis del pigmentos rojo heteromórfico de óxido de hierro para aplicaciones cerámicas. In: Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, 7., 2002., *Anais...* Castellón: 2002. p.249-248.

STANDART METHODS for the examination of water and wastewater .19. ed. Publication Oficce American Public Health association, Washington. APHA, AWWA,WEF. 1995.

STEFANI, R. *Pigmentos cerâmicos rosa de cromo-estanho*.1998. 104p..Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

TEXEIRA, S. R., SOUSA, J. A., SOUZA, N. R. Viabilidade da utilização de resíduos de estação de tratamento de água e esgoto (ETA e ETE) pela indústria cerâmica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., 2002, São Paulo. *Anais...* São Paulo: 2002. p.1658-1653.

TLACZALA, T.; BARTECKI, A. Electronic Spectroscopy and Trichromaticity Colorimetry of some Inorganic Pigments and their Mixtures. *Dyes and Pigments*, V.24, n.4, p. 47-56, 1995.

TROJAN, M.; SULCOVÁ, P. Binary Cu(II)-Mn(II) cyclo-tetraphosphates. *Dyes and Pigments*, v.47, n.3, 291-294, December 2000.

_____, M.; SULCOVÁ, P.; MOSNER, P. The synthesis of binary Zinc(II)-nickel(II) cyclo-tetraphosphates as new special pigments. *Dyes and Pigments*, v. 44, n.3, p.161-164, February 2000.

VIGURI, J.et al. Characterization of Metal Finishing Sludges Influence of the pH. *Journal of Hazardous Materials*, v.79, n.1, p.63-75, December 2000.

WANG, M., et al. Effects of Chlorides on Emissions of Toxic Compounds in Waste Incineration: Study on Partitioning Characteristics of Heavy Metal. *Chemosphere*, v.38, n. 8, p.1833-1849, April 1999.

ZASSO, C. F. A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores. *Cerâmica Industrial*, n.2, Maio 1997.

WANG, K. S.; SUN, C. J.; LIU, C. Y. Effects of the type of sintering atmosphere on the chromium leachability of thermal-trated municipal solid waste incinerator fly ash. *Waste Manegement*, v.21, n.1, p.85-91, 2001.

YOSHIO, M.; XIA, Y.; KUMADA,N.; MA, S. Storage and cycling performance of Cr-modified spinel at elevated temperatures. *Journal of Power Sources*, v.101, n.1, p.79-85, October 2001.